Spaltung von Enolen mittels Ozons.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

einer

Hohen philosophischen Fakultät der Universität Leipzig

vorgelegt von

Paul Herold

aus

Chemnitz.

ACAD. LUGD. BAT. BIBL.

Offenbach a. M.
Druck von Johann Scherz.
1915.

Angenommen von der III. Sektion auf Grund der Gutachten der Herren

Paal und Hantsch

Leipzig, den 7. Juli 1914.

Der Procancellar.
Kirchner.

Parallelpublikationen:

Johannes Scheiber und Paul Herold, „Versuche zur Konstitutionsbestimmung bei Enolen". B **46** 1105 (1913). Vorläuf. Mitteil.

Johannes Scheiber und Paul Herold, „Über die Konstitutionsbestimmung von Enolen". A **405** 295 (1914).

Meinen lieben Eltern
gewidmet.

Vorliegende Arbeit wurde im Laboratorium für angewandte Chemie und Pharmacie der Universität Leipzig ausgeführt.

Meinem hochverehrten Lehrer,

Herrn Profeſſor Dr. Paal,

spreche ich für das mir stets erwiesene Wohlwollen meinen herzlichen Dank aus.

Besonders danke ich auch

Herrn Privatdozenten Dr. Scheiber

für die Anregung zu dieser Arbeit und ihre Förderung.

Inhaltsverzeichnis.

Seite

I. Allgemeiner und theoretischer Teil 7

II. Experimentelles 35

Darstellung des Ozons 35

Das Lösungsmittel 37

Die Behandlung mit Ozon 40

Kapitel I. Ozonspaltung enolisierter Stoffe und Nachweis ihrer Spaltprodukte außer Kohlensäure 42

1. Malonester 42
2. Acetessigester 42
3. Benzoylessigester 43
4. Oxalessigester 44
5. Acetylaceton 45
6. Benzoylaceton 45
7. Oxalaceton 46
8. Oxalacetophenon 47
9. Dibenzoylmethan 49
10. Benzoylacetessigester 50
11. Diacetylbenzoylmethan 51
12. Dibenzoylacetylmethan 52
13. Formylphenylessigester:
    - I) α-Ester 53
    - II) γ-Ester 55
    - III) β-Ester 57
14. Diacetbernsteinsäureester:
    - I) α_1-Ester 57
    - II) α_3-Ester 61
    - III) α_4-Ester 62
    - IV) Sogenanntes Doppelenol (Smp. 45°) 67

Kapitel II. Nachweis von Kohlendioxyd als Zerfallsprodukt bei Enolozoniden und seine Ursache 70
Beschreibung eines Versuchs 76
Tabelle der Vorversuche bei —20° 78
Tabelle der Hauptversuche bei —20° 79
Tabelle der Versuche bei —70° 80
Zusammenfassung 81

I. Allgemeiner und theoretischer Teil.

Das Problem der Tautomerie und Desmotropie gehört zu den schwierigsten Forschungsgebieten der ganzen Chemie. Seit Auffindung des ersten Tautomeriefalles durch Baeyer[1]) und der ersten Desmotropiefälle durch W. Wislicenus[2]) und L. Claisen[3]) sind bereits mehrere Jahrzehnte verflossen, und es ist eine große Reihe mühevoller und langwieriger Arbeiten[4]) nötig gewesen, um Licht in das Dunkel dieses Problems zu bringen. Trotzdem ist es aber bei weitem noch nicht vollständig geklärt. Denn gerade hier hat es sich gezeigt, daß man nicht durch geistvolle Spekulationen, sondern nur durch mühsame, experimentelle Detailarbeit zum Ziele gelangt.

Die experimentelle Forschung begegnet aber gerade auf diesem Gebiete ganz erheblichen Schwierigkeiten, die durch verschiedene Umstände bedingt sind.

Die Stoffe, um welche es sich dabei handelt, stellen zumeist sehr veränderliche Gleichgewichte verschiedener chemischer Individuen dar, die sich ihrerseits wieder durch Empfindlichkeit auszeichnen. Ihre Zahl kann der Theorie zufolge in einzelnen Systemen mitunter eine recht hohe sein, da mit allen denkbaren Isomeriearten zu rechnen ist. Freilich werden

---

[1]) Baeyer und Oekonomides, B **15** 2193 (1883) am Isatin.

[2]) W. Wislicenus, B **20** 2933 (1887) am Formylphenylessigester.

[3]) L. Claisen A **277** 162 (1893) an den Triacylmethanen.

[4]) Als Forscher seien angeführt: Bayer, W. Wislicenus, Claisen, Knorr, Hantzsch, Dimroth, Michael, K. H. Meyer.

manche Vertreter derselben nur in so geringer Menge vorhanden sein, daß ihre Anwesenheit praktisch nicht in Betracht kommt.[1]) Vielleicht fehlen sie auch ganz. Das letzte gilt vor allem für den festen Zustand. In diesem Falle darf man der betreffenden Substanz mit großer Wahrscheinlichkeit einheitliche Struktur zuschreiben.[2]) Da sie aber in dieser Verfassung einer Untersuchung kaum zugänglich ist, muß sie zu diesem Zwecke gelöst oder geschmolzen werden. Damit beginnt aber sofort ein Umwandlungsprozeß, welcher eines der oben geschilderten Gleichgewichte zum Ziele hat. Im Grunde genommen hat man es also bei der Untersuchung tautomerer und desmotroper Stoffe immer mit komplizierten, allelotropen Gemischen zu tun, weil man nur in flüssigem Zustande arbeiten kann und in diesem die Einheitlichkeit verloren geht.

Die Aufgabe der experimentellen Forschung besteht infolgedessen darin, die in solchen Systemen enthaltenen, chemischen Individuen aufzufinden, zu kennzeichnen und, wenn möglich, zu isolieren, dann das Mengenverhältnis zu bestimmen, in welchem Gleichgewicht herrscht, die Geschwindigkeit zu messen, mit der sich dieses einstellt, und die Faktoren zu ermitteln, von denen es abhängt.

Zur Lösung dieser Fragen ist eine ganze Anzahl von Methoden teils physikalischer, teils chemischer Natur herangezogen worden. Keiner ist es aber bisher geglückt, sich der Aufgabe vollständig und in zufriedenstellender Weise zu entledigen. Die meisten sind über den ersten Punkt nicht hinausgekommen. Ihre Brauchbarkeit ist auf die qualitative Untersuchung beschränkt, und nur mit einigen lassen sich quantitative Versuche vornehmen.

Wegen der großen Empfindlichkeit der Gleichgewichte und ihrer Komponenten versprachen in erster Linie physikalische Methoden Erfolg, weil sie die Bedingungen, unter denen sich die Stoffe befinden, nicht beeinflussen. Sie vermeiden das Hereinbringen eines fremden Körpers und schließen dadurch

---

[1]) L. Knorr, A **306** 344 (1899).

[2]) L. Knorr, l. c. S. 345; K. H. Meyer, B **45** 2845 (1912).

katalytische Störungen aus. Insofern verdienen sie den Vorzug und können sich infolgedessen einer ausgedehnten Anwendung erfreuen.

Die gebräuchlichsten physikalischen Methoden sind die Messung der Refraktion[1]) und der ultravioletten Absorption des Lichtes,[2]) der anomalen Absorption schneller, elektrischer Wellen[3]) und die Magnetorotation.[4])

Da diese physikalischen Untersuchungsmethoden mehr als alle chemischen auf Analogieschlüssen beruhen, setzen sie ein möglichst umfangreiches Vergleichsmaterial voraus, was nicht immer leicht zu beschaffen ist. Außerdem lassen sie sich mit Sicherheit nur bei binären Gemischen anwenden. Bei komplizierteren versagten sie bisher fast immer. Trotzdem sind durch sie sowohl qualitativ wie quantitativ sehr wertvolle Beiträge zur Kenntnis tautomerer Stoffe erhalten worden.[5])

Zu den physikalischen Methoden ist in gewisser Beziehung auch die mechanische zu zählen, die vor allem L. Knorr bei seinen Untersuchungen über die Diacylbernsteinsäureester[6]) und neuerdings beim Acetessigester[7]) angewendet hat. Sie ist eigentlich die einfachste und nächstliegende. Das eine Isomere wird aus dem Gleichgewicht durch Krystallisation abgeschieden, was sich durch schnelles Arbeiten bei tiefen Temperaturen erreichen läßt, ohne daß eine wesentliche Änderung des Zustandes der tautomeren Substanz eintritt. Ein sicheres Bestehenbleiben desselben ist aber nicht mehr garantiert.

Noch mehr leiden die chemischen Methoden an diesem Übelstand. Bei ihnen wird nicht nur eine Komponente des

---

[1]) Brühl, Perkin, Smedley, Hantzsch, Knorr, Auwers.

[2]) Hantzsch.

[3]) Drude, B **30** 940 (1897).

[4]) Perkin, Soc. **61** 808 (1892).

[5]) Es sei nur erinnert an die Arbeiten von A. Hantzsch, B **43** 3019 (1910), B **44** 1771 (1911); Auwers, B **44** 3525 (1911); Knorr, Rothe und Averbeck, B **44** 1144 (1911); K. H. Meyer und F. G. Willson, B **47** 838 (1914).

[6]) A **293** 70 (1896), B **30** 2387 (1897) A **306** 332 ff. (1899).

[7]) Knorr, Rothe und Averbeck, B **44** 1138 (1911).

Systems durch Überführung in ein Derivat aus jenem entfernt, sondern sowohl durch das Reagens, als auch durch die Reaktionsprodukte ist zu katalytischen Störungen und Nebenreaktionen Anlaß gegeben, die sich oft weder vermeiden, noch kontrollieren lassen. Dadurch wird vor allem häufig der Wert quantitativer Beobachtungen erheblich gemindert, vielleicht sogar illusorisch gemacht. Außerdem lassen sich die chemischen Methoden meist nicht so allgemein anwenden, wie dies bei physikalischen möglich ist, sondern müssen jedem einzelnen Falle auf das Sorgfältigste angepaßt werden. Oft versagte dieselbe Methode, die in einem Falle zuverlässige Resultate ergeben hatte, in einem anderen vollkommenen. Daher ist Vorsicht geboten, wenn man auf Grund chemischer Beobachtungen Schlüsse ziehen will, um nicht Gefahr zu laufen, Irrtümern zu verfallen.

Dennoch kommt doch nur den chemischen Methoden eine entscheidende Bedeutung zu.[1]) Nur durch sie konnten die grundlegenden Tatsachen auf diesem Gebiete festgestellt werden, denn es liegt im Wesen des Problems, daß dies eben nur chemischen Methoden vorbehalten bleiben würde.

Viele von ihnen gründen sich auf die Azidität der einen Form. Sie wird entweder durch Überführung in ein Salz mittels Alkalikarbonats,[2]) Ammoniaks,[3]) tertiärer Amine[4]) oder Eisenchlorids[5]) nachgewiesen, isoliert oder quantitativ bestimmt, oder sie wird mit Alkalilauge[6]) oder Kaliumjodid-jodat[7])-mischung direkt titriert, was allerdings große Azidität voraussetzt. Andere Methoden benutzen die Doppelbindung des sauren

---

[1]) F. Eisenlohr, Spektrochemie S. 179, Stuttgart 1912.

[2]) L. Claisen, A **291** 82 (1896).

[3]) Vergl. hierzu A. Hantzsch B **40** 3804 (1907).

[4]) A. Michael und Smith A **363** 36 (1908); K. H. Meyer, B **45** 2844 (1912).

[5]) W. Wislicenus A **291** 179 (1896); P. Rabe, A **313** 129 (1900); Hantzsch und Desch, A **323**, 1 (1902); H. Stobbe, A **326** 350 f. (1903); A. Michael, A **391** 290 (1912); K. H. Meyer, B **44** 2725 (1911); Knorr und Schubert B **44** 2772 (1911).

[6]) O. Dimroth, A **377** 127 (1911).

[7]) Derselbe, A **335** 1 (1904).

Isomeren zu seinem Nachweis oder seiner Bestimmung durch Addition von Halogenen.[1]) Wieder andere bringen auf das Hydroxyl der aziden Form Diazomethan,[2]) Diazoniumverbindungen,[3]) Phenylisocyanat[4]) und Säurechloride[5]) zur Einwirkung und weisen die Reaktionsprodukte nach. Von einer erschöpfenden Aufzählung muß hier natürlich abgesehen werden.

So wertvolle Dienste auch manche dieser chemischen Untersuchungsmethoden geleistet haben, — unter ihnen sei nur an die Titration mit Brom nach K. H. Meyer[6]) erinnert, die sich hauptsächlich bei der Feststellung der Gleichgewichte tautomerer Substanzen und ihrer Lösungen bewährt hat — so lassen sie doch auf die Konstitution eines Enols bei Keto-Enol-tautomeren keine oder nur bedingte Schlüsse ziehen. Sie geben meist nur über die allgemeine Natur der Desmotropen, ob Keton oder Enol vorliegt, Auskunft. Eine sichere Methode zur Konstitutionsbestimmung eines Enols fehlte aber bisher.

Ebensowenig konnte man bis jetzt feststellen, ob in einem asymmetrisch gebauten Diacylmethan, wenn es ein allelotropes Gemisch bildet, Enolisation nur nach dem einen Acyl oder nach beiden stattfand oder ob nicht gar Dienol zugegen war. Die Kenntnis, die man darüber besaß und die noch recht lückenhaft war, hatte man nur durch Analogieschlüsse erlangt. Der Malonester enthält kein Enol. Daraus folgerte man, daß das Carbäthoxyl nicht zur Enolisation fähig ist[7]) und daß daher alle β-Ketonsäureester nach dem zweiten Acyl enolisieren. Aber schon die Tatsache, daß der Methantricarbon-

---

[1]) Hantzsch und Kissel, B **32** 3146 (1899); K. H. Meyer, A **380** 212 (1911); B **45** 2843 (1912); K. H. Meyer und Kappelmeyer, B **44** 2718 (1911); Lapworth, Soc. **85** 30 (1904); Dawson und Weathey, Soc. **97** 2048 (1910).

[2]) v. Pechmann, B **28** 1626 (1895).

[3]) A. Hantzsch, B **32** 3146 (1899); O. Dimroth, B **40** 2404 (1907); Bülow, B **35** 915 (1902).

[4]) Goldschmidt und Meisler, B **23** 257 (1890). Dazu A. Michael, A **391** 224 (1912).

[5]) Michael und Murphy, A **363** 105 (1908).

[6]) A **380** 212 (1911); B **44** 2718 (1911); B **45** 2843 (1912).

[7]) L. Claisen, B **25** 1763 (1892).

säureester nach K. H. Meyer[1]) spurenweise Enol enthält, stellt die Berechtigung dieser Annahme ev. in Frage. Auch an anderen Stoffen konnte eine Enolisation des Carbäthoxyls nachgewiesen werden.[2])

L. Claisen schloß aus der leichten Abspaltbarkeit von Acetyl durch Alkalien die Enolisation nach diesem Acyl und die größere Negativität desselben gegenüber dem Benzoyl.[3]) Eine geometrische Isomerie der Benzoate des Diacetylbenzoylmethans und das Fehlen einer solchen beim Dibenzoylacetylmethan bestärkte ihn in dieser Ansicht. Aber gerade Alkalien üben auf Keto-Enolisomere einen so starken, umlagernden Einfluß aus, daß dieser Konstitutionsbeweis heute nicht mehr als streng geltend angesehen werden kann. Ebenso schloß Claisen aus der leichten Kondensierbarkeit von Acetophenon mit Essigester und der kaum durchführbaren von Aceton mit Benzoësäureester, daß das Natriumsalz des Benzoylacetons und daher auch das Enol die Konstitution I und nicht II besitzt.[4])

$C_6H_5 \cdot CO \cdot CH = C(OH) \cdot CH_3$ (I) $\quad C_6H_5 \cdot C(OH) = CH \cdot CO \cdot CH_3$ (II)

J. Smedley[5]) konnte dagegen mit Hilfe der spektrochemischen Methode durch Vergleich mit Benzalaceton die Struktur II wahrscheinlich machen.

Claisen war auch der erste, der die allgemeine Regel aufstellte,[6]) daß die Enolisation nach dem negativsten Acyl vor sich geht. K. H. Meyer befürwortet sie. Auf Grund seiner Enoltitrationen reihte er die Acyle für die Steigerung der Enolisationstendenz in folgender Weise ein[7]),

$- COOR, \quad - CO\,CH_3, \quad - CO\,C_6H_5, \quad - CO\,COOR,$

---

[1]) B **45** 2866 (1912).

[2]) Guthzeit und Dressel, B **22** 1418 (1889); vgl. B **31** 141, 2758 (1898).

[3]) A **291** 37 (1896).

[4]) A **277** 204 Anm. (1893).

[5]) Soc. **97** 1484 (1910).

[6]) A **277** 206 (1893); A **291** 37 (1896).

[7]) B **45** 2844 (1912).

und kam deshalb zu der Ansicht, daß jedes Acyl in Kombination mit einem ihm in dieser Reihe vorgegangenen das enolisierende Wasserstoffatom an sich reiße. Infolgedessen formulierte er z. B. Benzoylaceton nach II (s. v.)[1]). Diese Annahme besitzt zwar viel Wahrscheinlichkeit, aber ein strenger Beweis für die Struktur dieses Stoffes ist sie nicht;[2]) denn es könnte sehr wohl durch Einführung des negativeren Benzoyls eine Erhöhung der Enolisationstendenz eintreten, ohne daß die Enolisation gerade nach diesem erfolgte.

Weil die Entscheidung dieser und ähnlicher Fragen von prinzipieller Bedeutung ist im Hinblick auf die Reaktionen eines tautomeren bezw. desmotropen Stoffes, wurde versucht, über die wirklich vorkommenden Enolisationen Klarheit zu erlangen. Die theoretisch möglichen zwei Mono-enole — von Geometrisch-Isomeren abgesehen — eines ungleich substituierten Diacylmethans unterscheiden sich durch die Stellung des Hydroxyls und damit auch durch die Lage der doppelten Bindung von einander. Es schien daher aussichtsreich, mit Hilfe der Harries'schen Ozonadditionsmethode[3]) Aufschluß über die Konstitution solcher Enole zu erhalten. Sie müssen sich durch die verschiedenartigen Spaltprodukte ihrer Ozonide leicht identifizieren lassen. Nur bei Stereoisomeren war dies nicht zu erwarten, da dieselben natürlich gleiche Spaltstücke liefern mußten.[4])

Auf diese Weise konnte man hoffen, in einem allelotropen Gemisch die einzelnen Enole, soweit sie nicht stereoisomer waren, nachzuweisen. Es war sogar nicht ausgeschlossen, Gegenwart oder Abwesenheit von Di-enol in solchen Systemen wahrscheinlich zu machen.

---

[1]) l. c. S. 2859.

[2]) So nimmt W. Wislicenus, A **389** 277 (1912) im Gegensatz dazu im γ-Formylphenylessigester eine ausschließliche Enolisation nach dem Carbäthoxyl an, obwohl doch der Formylrest viel negativer ist.

[3]) Vergl. hierzu A **343** 329 (1905).

[4]) C. Harries und Frank, A **374** 356 (1910); Harries und Evers, A **390** 239 (1912).

Die Methode hatte manches für sich.

I. Katalytische Einflüsse des Reagenses waren bei der neutralen Natur des Ozons nicht zu befürchten.

II. Man konnte bei tiefen Temperaturen arbeiten. Dadurch waren Umlagerungen und Verschiebungen des jeweiligen Zustandes der Substanz infolge des hohen Temperaturkoeffizienten der Enolisation nicht sehr wahrscheinlich.

Ihre Brauchbarkeit geht aus folgendem hervor:

I. Fast alle untersuchten Enole addieren Ozon leicht, selbst bei —70°. Schwer lagern nur Dibenzoylmethan und Oxalacetophenon an; wahrscheinlich infolge sterischer Hinderung.

II. Die desmotropen Ketone reagieren sogar bei mehrstündiger Behandlung mit Ozon nicht mit demselben. Dies ergab sich aus der absoluten Indifferenz des β-Dibenzoylacetylmethans, des β-Diacetbernsteinsäureesters und des Malonesters.

Auch die Tatsache, daß Acetessigester und Benzoylessigester selbst bei stundenlanger Einwirkung von Ozon sich nur zu einem geringen Betrage, wie er ihnen nach den Titrationen K. H. Meyers zukommt[1]) in Ozonide überführen lassen, stimmt damit überein.

III. Katalytische Störungen konnten nicht beobachtet werden. Dafür sprechen auch die unter II angeführten Gründe.

Wie jede Methode, so hat natürlich auch diese ihre Mängel, die in Folgendem bestehen:

I. Man ist gezwungen, in Lösung zu arbeiten, zumal ja viele Diacylmethane fest sind.

II. Man ist auf die sehr geringe Zahl der gegen Ozon beständigen Lösungsmittel angewiesen.[2])

III. Die Behandlung mit Ozon erfordert längere Zeit, und es wären deshalb Änderungen der Mengenverhältnisse und andauernde Nachbildung einer Form nicht ganz ausgeschlossen.

---

[1]) A **380** 241 (1911).

[2]) Vergl. C. Harries, A **343** 339 (1905).

Dieser letzte Nachteil wird allerdings dadurch erheblich gemildert, daß man bei tiefer Temperatur operieren kann. Immerhin macht aber dieser Umstand eine quantitative Durchführung der Versuche, vorläufig wenigstens, unmöglich.

Mit Hilfe der Ozonadditionsmethode ist es gelungen, einige interessante Tatsachen festzustellen. Zunächst konnte ganz allgemein der Satz bestätigt werden, daß die Enolisation zum weitaus größten Teile nach dem negativsten der konkurrierenden Acyle erfolgt. Außerdem konnte aber auch wahrscheinlich gemacht werden, daß dies nicht ausschließlich geschieht, sondern daß auch das schwächere Acyl in geringem Maße der Enolisation fähig ist. Dies gilt sogar für das Carbäthoxyl, für welches es sich allerdings bestätigte, daß es sich nur sehr schwer an der Enolisation beteiligt. Aber man kann auch bei ihm eine gewisse Erregbarkeit erkennen, die von der Negativität der mit ihm kombinierten Acyle abhängt. Damit steht im Einklang, daß der Malonester nicht,[1]) der Methantricarbonsäureester doch bereits spurenweise enolisiert.[2])

Die Beeinflussung der Acyle ist aber durchaus nicht nur einseitig, sondern gegenseitig. Dies ist ganz deutlich aus den Ergebnissen der Bromtitrationen K. H. Meyers ersichtlich.

Ist kombiniert:

Acetyl mit Carbäthoxyl, so enthält das System 7,4% Enol[3])
„ „ Acetyl, „ „ „ „ 76% „ [4])
„ „ Benzoyl, „ „ „ „ 100% „ [5])
„ „ Oxalyl, (eigene Titrationen) so enthält der System weit über 100% Enol.

Ein ähnliches Ansteigen des Enolgehaltes läßt sich auch für jedes andere Acyl zeigen.

Man erkennt, wie stark ketisierend Carbäthoxyl auf Acetyl wirkt, während dieses selbst mit seinesgleichen ein Emporschnellen des Enolbetrages verursacht.

---

[1]) K. H. Meyer, B **45** 2865 (1912).
[2]) Derselbe, l. c. S. 2866.
[3]) Derselbe, A **380** 226 (1911).
[4]) Derselbe, B **45** 2857 (1912).
[5]) Derselbe, B **45** 2859 (1912).

Mit Rücksicht auf diese gegenseitige Erregbarkeit schien es nicht unwahrscheinlich, daß bei Kombination zweier starker Acyle nicht nur jeweils eines enolisiert, sondern zum Teil beide gleichzeitig.

Bekanntlich muß man sich die Atome im Molekül beständig in Schwingung vorstellen.[1]) Vor allem gilt dies für die kleinen, leichten Wasserstoffatome. Bei den tautomeren Diacylmethanen kommt noch hinzu, daß die Bindungen zwischen den Wasserstoffatomen und dem Methankohlenstoffatom durch die beiden negativen Substituenten gelockert sind, besonders wenn es zwei starke Acyle sind. In diesem Falle werden beide Wasserstoffatome, da sie vollständig gleichwertig sind und deshalb dieselben Funktionen besitzen, größere Schwingungen ausführen können, und die Möglichkeit, daß eine Überschreitung der mittleren Weglänge einer solchen stattfindet,[2]) ist keine geringe. Das Atom gelangt dann in die Anziehungssphäre des mit freier Partialvalenz versehenen Carbonyls des einen Acyls und wird von ihm festgehalten. Dies bedeutet also eine Enolisation.[3]) Das Wasserstoffatom wird natürlich auch in diesem Zustande schwingen und kann sich auf Grund der gleichen Überlegung wieder losreißen und in seine alte Lage zurückkehren, was einer Ketisierung gleichkäme. Je nachdem nun eine Überschreitung der mittleren Weglänge einer Schwingung im ersten Sinne häufiger oder seltener eintritt als im zweiten, wird das allelotrope Gemisch mehr Enol oder mehr Keton enthalten. Es wird sich natürlich mit der Zeit ein Gleichgewicht zwischen beiden Möglichkeiten einstellen. Dies ist dann ein dynamisches. Die ganze Erscheinung ist ein stationärer Zustand.

Besitzt das betreffende Diacylmethan nur e i n starkes Acyl, — es sei ein β-Ketonsäureester — so wird von dem Momente an, wo ein Wasserstoffatom seine mittlere Weglänge über-

---

[1]) Vom Standpunkte der kinetischen Gastheorie und der kinetischen Molekularhypothese.

[2]) Natürlich kommen für die folgenden Überlegungen nur extreme Überschreitungen in Betracht.

[3]) Vergl. hierzu O. D i m r o t h, A **335** 17—18 (1904).

schritten hat und von dem ungesättigten Carbonyl festgehalten wird, dessen Anziehung erlöschen. Das noch am Methankohlenstoffatom schwingende, zweite Wasserstoffatom kann nun ruhig einmal über seine Amplitude hinauspendeln, ohne groß Gefahr zu laufen, irgendwo angezogen zu werden, denn das Carbäthoxyl übt so gut wie keinen Einfluß aus, wie aus dem Fehlen von Enol beim Malonester hervorgeht. Der β-Ketonsäureester enthält also nur Monoënol.

Ist das zweite Acyl dagegen stärker, so hört zwar von dem Augenblick an, wo das eine Wasserstoffatom enolisiert ist, die Anziehung des einen Acyls auf. Aber die des anderen bleibt bestehen. Das zweite Atom kann also sehr wohl, während das erste noch enolisiert ist, durch Überschreitung seiner mittleren Weglänge in den Bereich des zweiten Carbonyls gelangen und festgehalten werden. Von diesem Momente an befindet sich in der tautomeren Substanz Dïenol.

Es ist selbstverständlich, daß nun nicht immer auch, während das eine Wasserstoffatom noch enolisiert ist, das zweite das gleiche tun muß. Es wird öfter der Fall eintreten, daß das erste bereits wieder seine ursprüngliche Lage eingenommen hat, ehe eine Enolisation des anderen vor sich geht. Sind die beiden Acyle verschieden, so leuchtet es auf Grund der vorangegangenen Überlegungen ein, daß eine Wanderung sowohl nach dem einen, als auch nach dem andern stattfinden kann. Demnach sind in einem allelotropen Gemisch beide Monoënole vorhanden und es hängt nur von der Ausdehnung ihres Attraktionsbereiches, d. h. von ihrer Negativität ab, in welcher Richtung eine Überschreitung der mittleren Weglänge eher zu einer Anziehung führt, welches Monoënol sich also vornehmlich ausbildet.

Je stärker die beiden Acyle sind, umso größer ist ihre Anziehungssphäre, umso geringer braucht daher eine Überschreitung der mittleren Weglänge zu sein, um in diese zu kommen, umso häufiger ereignet sich also eine Wanderung, umso schwerer kann sich natürlich auch jedes Atom wieder losreißen, umso mehr Monoënol und Dïenol enthält die Substanz.

Die Existenz des letzteren ist bisher durch keine chemische Methode festgestellt worden. Auch die physikalischen versagten. Brühl[1]) glaubte es zwar mit Hilfe von Refraktionsmessungen nachgewiesen zu haben. Doch dies war ein Irrtum, der durch die Nichtbeachtung der Exaltationen veranlaßt worden war.

Infolgedessen wurde die Ozonadditionsmethode darauf geprüft, ob sie zur Erkennung von Dïenolen brauchbar war. Die Spaltung mit Ozon mußte bei ihnen folgendermaßen verlaufen.

$$R_1 \cdot C(OH) = C = C(OH) \cdot R_2 \xrightarrow[2\,H_2O]{2\,O_3} R_1 \cdot COOH + CO_2 + R_2 \cdot COOH + 2\,H_2O_2$$

Charakteristisch für die Gegenwart von Dïenolen war also das Auftreten von Kohlendioxyd bei der Zersetzung der Ozonide. Dies konnte gezeigt werden. Gleichzeitig war es möglich, darzutun, daß es nur von Dïenolen herrührte, nicht etwa von tiefer greifenden Oxydationsprozessen. Über die Mengen, in denen die Dïenole zugegen sind, ließ sich allerding nichts Genaues feststellen, weil bei ihrem Nachweis nicht bis zur völligen Absättigung mit Ozon behandelt wurde, um Nebenreaktionen zu vermeiden. Es konnte jedoch ein regelmäßiges Ansteigen der entwickelten Kohlensäuremengen mit der Stärke der konkurrierenden Acyle beobachtet werden, was ja von vorn herein zu erwarten war.[2])

Einen Hinweis auf Vorhandensein von Dïenol geben auch die Bromtitrationen beim Oxalaceton nach der indirekten Methode[3]) von K. H. Meyer. Es wurden bei 0° durchschnittlich 165,7%, bei —15° 141% Enol gefunden.

Ein derartig hoher Überschuß über 100% ist nur auf Dïenol[4]) zurückzuführen, denn daß eine solche Differenz nur

---

[1]) I. pr. **50** 211 (1892); auch Perkin und Drude folgern Dïenol.

[2]) Das Nähere über diese Verhältnisse findet sich im experimentellen Teil, Kap. II.

[3]) K. H. Meyer und Kappelmeyer, B **44** 2718 (1911).

[4]) Wohl gemerkt: Das soll nicht heißen, daß der gesamte Mehrgehalt allein von Dïenol verursacht würde. Ohne Zweifel hat auch eine beträchtliche Nachenolisation stattgefunden.

durch Versuchsfehler hervorgerufen worden sei, ist bei der Genauigkeit und Schnelligkeit der indirekten Methode nicht anzunehmen. Man sollte nun meinen, daß Dibenzoylmethan und Oxalacetophenon, da sie Acyle mit noch größerer Enolisationstendenz enthalten, noch höhere Werte liefern würden. Dies ist aber nicht der Fall. Dibenzoylmethan gibt nach K. H. Meyer 96—102% bei 0° und 97,5% bei 18°[1]); nach eigenen Titrationen 100,3—102,9% bei 0° und 100,9% bei 15°; Oxalacetophenon liefert bei —15° 100,8% und 99,1%, bei 0° ca. 110%.

Sehr auffällig ist aber auch, daß gerade diese beiden das Ozon nur sehr schwer anlagern; besonders das erstere. Bestünde dieser Stoff aus Monoënol, so wäre er ß-Oxybenzalacetophenon. Das Benzalacetophenon addiert aber mit Leichtigkeit Ozon. Es wäre ganz unverständlich, weshalb dies bei ersterem erschwert sein soll, zumal es eine durch das Hydroxyl aktivierte Doppelbindung[2]) enthält, die für eine Anlagerung viel günstiger ist.

Aus alle dem kann man wohl schließen, daß das Dibenzoylmethan und das Oxalacetophenon, da sie feste Substanzen sind und ihnen daher nach L. Knorr[3]) einheitliche Struktur zukommt, reine Dïenole sind, weil sie auch trotz der sehr erschwerten Anlagerung bei der Ozonbehandlung merkliche, bez. erhebliche Mengen Kohlendioxyd liefern.

Die bei der Titration mit Brom erhaltenen Werte um 100%, an Stelle der nach obigen Überlegungen zu verlangenden 200%, erklären sich vielleicht so, daß zunächst nur die eine Doppelbindung anlagert und dadurch dann infolge sterischer Hinderung[4]) und Überladung mit negativen Substituenten der weiteren Bromaufnahme Schwierigkeiten entgegentreten; vor allem wenn man berücksichtigt, daß das Brom bei der indirekten Methode nur momentan mit dem Enol in Berührung kommt. Die Addition muß augenblicklich erfolgen, sonst gilt

---

[1]) B **45** 2859 (1912).

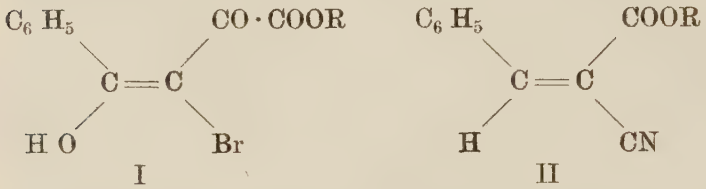
[2]) K. H. Meyer, A **398** 66 f. (1913).

[3]) A **306** 345 (1899); vergl. K. H. Meyer, B **45** 2845 (1912).

[4]) Vergl. H. Meyer, Analyse und Konstitutionsbestimmung, II. Auflage, 1909, S. 936.

die Substanz für gesättigt, und das Brom wird entfernt. K. H. Meyer hat ja selbst beim Benzoylaceton[1]) und besonders beim Dibenzoylacetylmethan[2]) schon erschwerte Bromaufnahme feststellen können.

Das durch einseitige Bromanlagerung und nachherige Abspaltung von Bromwasserstoff erhaltene Bromketoënol I aus Oxalacetophenon



I II

ähnelt in gewisser Beziehung dem α-Cyanzimtsäureester II, der ganz indifferent gegen Brom ist.[3])

Ein weiterer Grund für die Dïenolnatur des Oxalacetophenons ist folgender. Es konnten als Spaltprodukte seines Ozonides Benzoësäure, Glyoxylcarbonsäureester, Oxalsäure und Phenylglyoxal nachgewiesen werden; und zwar schätzungsweise in gleicher Menge. Wäre das Oxalacetophenon Monoënol, so käme ihm als einer festen Substanz entweder die Konstitution I oder II zu.

$$C_6 H_5 \cdot C(OH) = CH \cdot CO \cdot COO\, C_2 H_5$$
I

$$C_6 H_5 \cdot CO \cdot CH \cdot = C(OH) \cdot COO\, C_2 H_5$$
II

Während der Ozonbehandlung kann aber bei —20° unmöglich eine so weitgehende Umlagerung eingetreten sein, daß von beiden Formen gleichviel entstanden wäre. Das Vorhandensein der obigen vier Spaltstücke läßt sich nur so erklären, daß an Dïenol infolge sterischer Hinderung langsam nur jeweils an eine Doppelbindung Anlagerung stattfindet.

---

[1]) B **45** 2859 (1912).
[2]) B **44** 2721 (1911).
[3]) J. T. Carrick, J. pr. [II] **45** 504 (1892).

Zum exakten Beweis der Regel, daß die Enolisation in der Hauptsache nach dem negativsten Acyle erfolgt, wurden die untengenannten ungleich substituierten Diacyl- bez. Triacylmethane untersucht.

Acetessigester
Benzoylessigester
Oxalessigester
Benzoylaceton
Oxalaceton
Oxalacetophenon
Diacetylbenzoylmethan
Dibenzoylacetylmethan
Benzoylacetessigester.

Die Spaltung verläuft nach folgendem Schema

bei Diacylmethanen

$$R_1 \cdot C(OH) = CH \cdot CO \cdot R_2 \xrightarrow[H_2\,O]{O_3} R_1\,COOH + CHO \cdot CO \cdot R_2 + H_2O_2.$$

bei Triacylmethanen

$$R_1\,C(OH) = C\begin{cases} CO \cdot R_2 \\ CO \cdot R_3 \end{cases} \xrightarrow[H_2\,O]{O_3} R_1\,COOH + R_2 \cdot CO \cdot CO \cdot CO \cdot R_3 + H_2O_2.$$

Es entsteht aus 1 Mol Enol 1 Mol Säure und 1 Mol Ketonaldehyd, bezw. 1, 2, 3-Triketon.

Als Spaltstück des

Acetessigesters

ließ sich exakt nur der Glyoxylsäureester als Phenylhydrazon nachweisen. Aus dessen Reinheit folgte, daß kein Methylglyoxal vorhanden war, denn dessen Osazon hätte sich den Krystallen des ersteren beimischen und Schmelzdepression verursachen müssen. Auch konnte bei den Versuchen zum Nachweis von Dïenol keine Kohlensäure festgestellt werden.[1]) Das schließt

[1]) Vergl. Experimentellen Teil, Kap. II. Tabelle S. 78.

sowohl dieses wie Carbäthoxylenol aus, was nach den vorangegangenen Überlegungen und unter Berücksichtigung des sehr niedrigen Enolgehaltes ganz verständlich erscheint. Der Acetessigester besteht also außer aus dem Keton nur aus

$$C\,H_3 \cdot C(OH) = C\,H \cdot COO\,C_2\,H_5\ ^1).$$

Der

Benzoylessigester

lieferte nur Benzoësäure und Glyoxylsäureester. Das Fehlen von Kohlendioxyd deutet darauf hin, daß kein Dïenol und kein Enol nach der Carbäthoxylseite zugegen sind. Sein Enol besitzt also die Konstitution:

$$C_6\,H_5 \cdot C(OH) = C\,H \cdot COO\,C_2\,H_5.$$

Bei der Untersuchung des

Oxalessigesters

wurden Oxalsäure und Glyoxylsäureester erhalten; und zwar in reichlicher Menge. Die Enolisation hat also in der Hauptsache nach der Oxalylgruppe stattgefunden. Zum kleinen Teile muß sie aber auch nach dem Carbäthoxyl erfolgt sein. Von den Spaltstücken, die dadurch entstehen, konnte allerdings nur Kohlendioxyd in geringem Maße gefaßt werden. Auf die Anwesenheit von Glyoxylcarbonsäureester deutet vielleicht die Beobachtung, daß das Phenylhydrazon des Glyoxylsäureesters nicht gleich rein bekommen wurde, wie dies doch beim Acetessigester der Fall gewesen war. Es war ihm wahrscheinlich Osazon des ersteren beigemengt. Dïenol ist auch hier wegen der schwachen Negativität des Carbäthoxyls nicht zugegen, denn man darf wohl allgemein annehmen, daß alle β-Ketonsäureester eben aus diesem Grunde zur Dïenolisation unfähig sind. Der Oxalessigester enthält also neben etwas Keton viel Enol von der Konstitution I und sehr wenig von II.

---

[1]) Jean Bielecki und V. Henri, C. r. **158** 866 (1914), C **1914** I 1742 folgern auf Grund eines Vergleiches der Absorption von Mesityloxyd, Crotonsäureester und Acetessigester die Formel $C\,H_3\,C\,O\,CH = C\,(O\,H) \cdot O\,C_2\,H_5$; dieser Ansicht dürfte aber wohl kaum beizupflichten sein.

$$COO\ C_2\ H_5 \cdot CH = C(OH) \cdot COO\ C_2\ H_5$$
I
$$C_2\ H_5\ O \cdot C(OH) = CH \cdot CO \cdot COO\ C_5\ H_2.$$
II

Das

Benzoylaceton

hat als Spaltprodukte Benzoësäure und Methylglyoxal ergeben. Andere Substanzen konnten nicht gefaßt werden. Die quantitative Bestimmung der Benzoësäure ließ 97,5% der Theorie errechnen. Ob die Differenz auf Versuchsfehlern beruht oder ob nicht doch eine Enolisation nach der Acetylgruppe stattfindet, läßt sich nicht mit Sicherheit entscheiden. Das letztere ist aber wahrscheinlicher, zumal das Osazon des Metylglyoxals zunächst einen tieferen Schmelzpunkt zeigt, als ihm zukommt. während das aus Acetylaceton gewonnene gleich richtig schmolz. Außerdem ließ sich auch Dïenol nachweisen.

In einer Lösung von Benzoylaceton befinden sich demnach Stoffe folgender Konstitution: sehr viel von I, wahrscheinlich etwas von II und III.

$$C_6\ H_5 \cdot C(OH) = CH \cdot CO \cdot CH_3$$
I
$$C_6\ H_5 \cdot CO \cdot CH = C(OH) \cdot CH_3$$
II
$$C_6\ H_5 \cdot C(OH) = C = C(OH) \cdot C\ H_3$$
III

Dem festen Körper darf man mit Recht die Konfiguration I zuschreiben, welche J. Smedley[1]) als die mit seinen Refraktionsmessungen am besten übereinstimmende erklärt hat.

Auch im

Oxalaceton

ließen sich nur die Spaltstücke des einen Enols festhalten; und zwar Oxalsäure und Methylglyoxal. Essigsäure und Glyoxylcarbonsäureester entzogen sich dem Nachweis. Sie müssen jedoch in geringer Menge entstanden sein, denn die quantita-

[1]) Soc. **97** 1484 (1910).

tive Bestimmung der Oxalsäure ergab nur 93,5% der Theorie. Außerdem war auch der Schmelzpunkt des Methylglyoxalosazons nicht auf die ihm zukommende Höhe zu bringen. Vermutlich war dieser Substanz das Osazon des Glyoxylcarbonsäureesters beigemengt.

Anwesenheit von Dïenol ließ sich ebenfalls feststellen, sodaß sich also das flüssige Oxalaceton zusammengesetzt aus sehr viel von I, wenig von II und III.

$$CH_3 \cdot CO \cdot CH = C(OH) \cdot COO\ C_2\ H_5$$
I

$$CH_3 \cdot C(OH) = CH \cdot CO \cdot COO\ C_2\ H_5$$
II

$$CH_3 \cdot C(OH) = C = C(OH) \cdot COO\ C_2\ H_5$$
III

Auf das

Oxalacetophenon

ist bereits oben näher eingegangen worden. Es wurde für dasselbe der Charakter eines Dïenols wahrscheinlich gemacht, welchem demnach die folgende Struktur zukommt.[2])

$$C_6\ H_5 \cdot C(OH) = C = C(OH) \cdot COO\ C_2\ H_5$$

Auch für dieses stimmt der angeführte Satz, daß die Enolisation nach dem negativsten der konkurrierenden Acyle erfolgt. Diese sind in dem Falle aber so stark, daß sie eben bei beiden gleichzeitig eintritt.

Bei den

Triacylmethanen

liegen die Verhältnisse zunächst insofern einfacher, als bei ihnen Dïenolbildung ausgeschlossen ist, da sie nur noch ein enolisierbares Wasserstoffatom besitzen. Dafür hat man es aber mit drei konkurrierenden Acylen zu tun, wodurch erneute Schwierigkeiten entstehen. Es wurden daher solche Triacylmethane

---

[1]) Vergl. Drude, B **30** 955 (1897); Brühl, I. pr. **50** 203 (1892); Perkin, Soc. **61** 821 (1892).

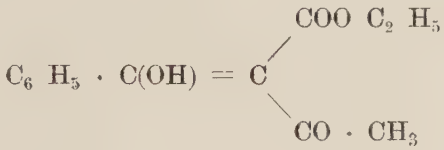
[2]) Siehe auch W. H. Perkin, Soc. **61** 833 (1892) und Drude, B **30** 955 (1897).

untersucht, die entweder ein Carbäthoxyl enthielten, weil man von diesem voraussagen konnte, daß es sich kaum merklich an der Enolisation beteiligen würde, oder die zwei gleiche Acyle besaßen, weil bei solchen nur mit zwei verschiedenen Enolen zu rechnen war.

Der

Benzoylacetessigester

ließ als Spaltstücke nur Benzoesäure und Diketobuttersäureester nachweisen, was durch eine Enolisation des Benzoyls bedingt ist, die ja auch vorauszusehen war. Eine solche des Acetyls war nicht zu beobachten, da es unmöglich ist, die dazu gehörigen Spaltstücke in der zu erwartenden, geringen Menge neben den obigen zu fassen. In Frage kommen Essigsäure und Benzoylglyoxylsäureester. Der Benzoylacetessigester besteht aber jedenfalls zum weitaus größten Teile aus dem Enol



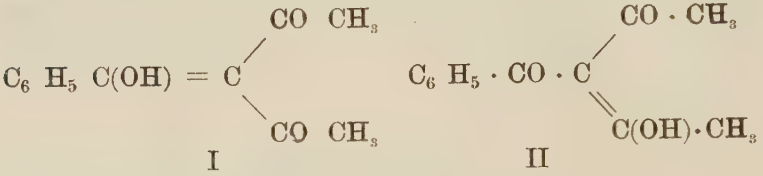
Beim

Diacetylbenzoylmethan

war das Suchen nach Spaltprodukten der untergeordneten, zweiten Enolisation von Erfolg. Die Hauptspaltstücke waren Benzoësäure und Triketopentan. Die erstere schmolz roh trotz Auswaschens einige Grade zu tief, was bei derjenigen aus den bisher untersuchten Stoffen nicht vorgekommen war. Die Depression kann nur von dem in Wasser schwer löslichen Hydrat des Phenylmethyltriketons verursacht worden sein, das mit der Benzoësäure zusammen ausgefallen ist. Es ließ sich auch feststellen, daß sie wirklich durch eine Substanz verunreinigt war, die mit Phenylhydrazin reagierte, doch konnte das Produkt seiner zu geringen Menge wegen nicht identifiziert werden.

Das Diacetylbenzoylmethan, das ja nur als Enol bekannt ist, hat in festem Zustande zweifellos die Konstitution I. In

Lösung oder im Schmelzfluß bildet sich vermutlich auch etwas von II aus.

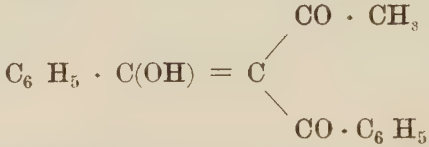


I II

Das

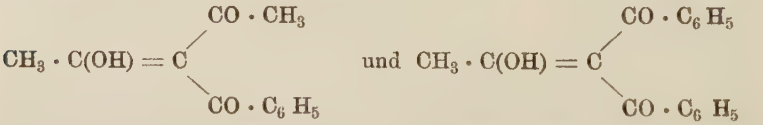
α-Dibenzoylacetylmethan (Enol)

liefert Benzoësäure und Phenylmethyltriketon als einzig nachweisbare Spaltstücke. Man darf ihm also, da es eine feste Substanz ist, lediglich die folgende Konstitution zuschreiben:



Hier ist die Wahrscheinlichkeit, daß in Lösung auch Acetyl enolisiert, noch geringer, weil in diesem Falle zwei Benzoylgruppen dem einzigen Acetyl das Wasserstoffatom streitig machen, während beim Diacetylbenzoylmethan das Verhältnis (2 Acetyl: 1 Benzoyl) günstiger war.

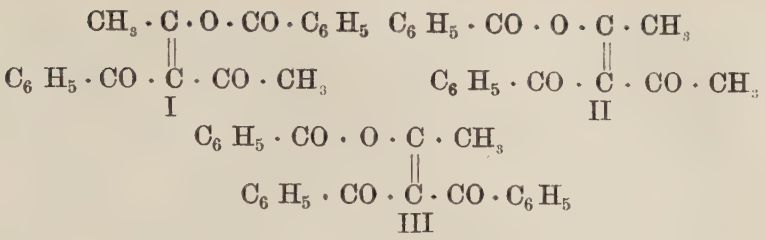
Der Befund bei den beiden letzten Körpern steht im Gegensatz zu den Ansichten C l a i s e n s über sie. Er erteilt ihnen auf Grund der leichten Abspaltbarkeit von Acetyl beim Erwärmen mit wässerigen Alkalien die folgenden Konstitutionen:



Diese Behauptung stützte er noch dadurch, daß es ihm gelungen war,[1]) beim Diacetylbenzoylmethan zwei isomere Benzoate zu fassen, die beim Dibenzoylacetylmethan fehlten. Die Tatsache läßt sich garnicht anders erklären, als daß man diesen Produkten die Strukturen I bezw. II und III zuschreibt:

Haben aber die Benzoate die obigen Konfigurationen, so

[1]) A **291** 109 (1896).



dürften die Natriumsalze eine entsprechende besitzen, da jene aus ihnen gewonnen wurden.

Andererseits wird man aber dem Konstitutionsbeweis mittels der Ozonadditionsmethode die Berechtigung nicht absprechen wollen. Denn man kann doch unmöglich aus weiter oben angeführten Gründen annehmen, daß während der Ozonbehandlung eine völlige Umlagerung von Oxyäthyliden-Enol in das Oxybenzyliden-Isomere statt hätte. Es wäre im Gegenteil das Umgekehrte viel wahrscheinlicher, wenn man berücksichtigt, daß die Oxybenzylidengruppe schwerer Ozon aufnimmt als die Oxyäthylidengruppe, wie aus den beim Dibenzoylmethan und Oxalacetophenon angestellten Untersuchungen hervorgeht. Es ist also zweifellos keine Umwandlung eingetreten. Dieser Umstand zeigt nur wieder die Brauchbarkeit der Ozonmethode. Die Anlagerung findet eben nur an ursprünglich vorhandene Enole statt, ohne durch Bevorzugung einer bestimmten Form die Nachbildung derselben zu veranlassen.

Man kommt infolgedessen zu dem Schluß, daß die Konstitution eines Enolates und die des freien Enols nicht unbedingt dieselbe sein muß.

Dies trifft z. B. auch für das Benzoylaceton zu. Aus der Leichtigkeit, mit der eine Kondensation von Acetophenon mit Essigester erfolgt, und aus der Schwierigkeit, mit der sich eine solche von Aceton mit Benzoësäureester ausführen läßt, sowie aus der Tatsache, daß bei der Alkalispaltung nur Acetophenon und Essigsäure erhalten werden, schloß Claisen[1]) auf die Oxyäthylidenstruktur des Natriumsalzes. Es konnte aber gezeigt werden, daß das freie Enol ein β-Oxybenzalaceton ist.

[1]) A **277** 204 Anm. (1893).

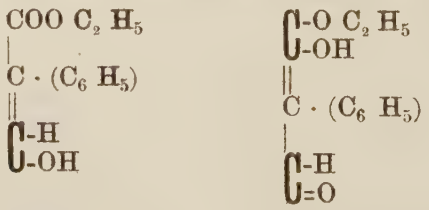
Nachdem es mittels der Ozonadditionsmethode gelungen war, die Konstitution des Enols einer tautomeren Substanz zu bestimmen und eventuell die Existenz eines zweiten oder eines Dïenols wahrscheinlich zu machen, wurde sie auch zur Untersuchung der Desmotropieverhältnisse bei Körpern herangezogen, bei denen mehrere isomere Enole wirklich isoliert worden waren, für deren Struktur man aber nur unsichere Anhaltspunkte besaß.

So hat z. B. W. Wislicenus[1]) drei isomere

Formylphenylessigester

darstellen können, denen er sämtlich Enolnatur zuschreibt. Er hält allerdings nur den öligen α-Ester und den bei 102—110° schmelzenden γ-Ester für chemische Individuen, während er vom β-Ester (Smp. 70—80°) glaubt, daß er ein Gemisch der beiden anderen Formen ist. A. Michael[2]) hat ein viertes Enol gefunden, das bei 40° schmilzt und von dem er behauptet, daß es ein einheitlicher Stoff sei. Den β-Ester erklärt er für ein Gemisch seiner Substanz mit dem γ-Ester.

Früher war Wislicenus[3]) der Ansicht, daß α- und γ-Ester stereoisomer seien, aber aus Vergleichen mit den Beobachtungen an den Formyldesoxybenzoïnen,[4]) bei denen allerdings der auffällige Farbunterschied gegen eine geometrische Isomerie spricht, hält er den α-Ester für die Oxymethylenform, während er im α-Ester eine Enolisation nach dem Carbäthoxyl annimmt, wie es die folgenden Formeln zum Ausdruck bringen:



α-Ester. γ-Ester.

[1]) Letzte Mitteilung A **389** 265 (1912); daselbst auch frühere Literatur.

[2]) B **39** 203 (1906); A **392** 235 (1912).

[3]) A **312** 63 f (1900).

[4]) W. Wislicenus und A. Ruthing, A **379** 252 (1911).

Diese Ansicht stützte er vor allem auf die Tatsache, daß die γ-Form[1]) fuchsinschwefelige Säure schneller rötet als das α-Isomere. Demzufolge vermutete er im γ-Ester eine freie Aldehydgruppe. Im α-Ester mußte sich eben erst das Oxymethylenradikal in den eigentlichen Formylrest umlagern.

K. H. Meyer[2]) konnte zwar mit Hilfe seiner Bromtitrationen bestätigen, daß die drei Formen Enole sind, — β- und γ-Ester sind reine Enole; der α-Ester ist ein allelotropes Gemisch mit 76% titrierbarem Enol, was mit seiner flüssigen Natur im Einklang steht — aber einen Einblick in die Struktur derselben gewähren seine Beobachtungen nicht.

Mittels der Ozonmethode war dagegen Aufschluß zu erwarten. Besaßen die drei Isomeren die ihnen zugeschriebenen Konstitutionen, so war bei der Spaltung mit Ozon folgendes vorauszusehen:

$$\begin{array}{l} C_6H_5 \cdot C \cdot COO\,C_2H_5 \\ \quad\quad \| \\ \quad H \cdot C \cdot OH \\ \quad\quad \alpha\text{-Ester} \end{array} \xrightarrow[H_2O]{O_3} C_6H_5\,CO \cdot COO\,C_2H_5 + H\,COO\,H + H_2O_2$$

$$\begin{array}{l} C_6H_5 \cdot C \cdot CHO \\ \quad\quad \| \\ \quad HO \cdot C \cdot O\,C_2H_5 \\ \quad\quad \gamma\text{-Ester} \end{array} \xrightarrow[H_2O]{O_3} C_6H_5 \cdot CO \cdot CHO + CO_2 + C_2H_5OH + H_2O_2$$

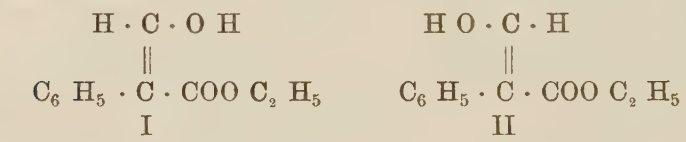
Der α-Ester mußte Ameisensäure und Benzoylameisensäureester, der γ-Ester Phenylglyoxal, Kohlensäure und Alkohol und der β-Ester sämtliche angeführten Spaltstücke liefern. Die Untersuchung ergab aber ein anderes Bild. Es wurden in allen drei Fällen nur Ameisensäure und Benzoylameisensäureester gefunden. Phenylglyoxal konnte trotz eifrigen Suchens nicht festgestellt werden, obwohl es sich doch besonders beim γ-Ester unmöglich dem Nachweis hätte entziehen können.

Dieses Resultat ist dahin zu deuten, daß die ehemalige An-

[1]) A **389** 271, 284 (1912).
[2]) B **45** 2863 (1912).

sicht von W. Wislicenus zu Recht bestand, daß nämlich die Isomerie der Formylphenylessigester-Enole eine räumliche ist. Es schien ja von vornherein wenig wahrscheinlich, und diese Vermutung hat durch dieses Ergebnis eine neue Bestätigung erfahren, daß das Carbäthoxyl einer so weitgehenden Enolisation fähig sein sollte, wie sie für den γ-Ester ausschließlich angenommen wurde.

Welche Konstitution nun diesem und welche dem α-Ester zukommt, läßt sich mit der Ozonadditionsmethode allerdings nicht entscheiden, da sie bei Stereoisomerie versagt, wie oben bereits erwähnt wurde. Sie vermag nur anzuzeigen, ob eine solche vorliegt oder ob man es mit Körpern verschiedener Struktur zu tun hat. Trotzdem kann man aus der Art seiner Darstellung für den γ-Ester auf die Konfiguration I schließen.



I II

Er wird nämlich durch langsames Einturbinieren der Natriumsalzlösung in stark gekühlte, verdünnte Schwefelsäure erhalten. Da unter diesen Versuchsbedingungen mit einer Umlagerung nicht zu rechnen ist und man im Salz die wegen der Näherung von Hydroxyl und Carbäthoxyl azidere Struktur I[1]) vermuten darf, ist diese Annahme wohl berechtigt.

Die Konfiguration II kommt wahrscheinlich dem Michael-schen Ester zu. Auch er kann wohl nur eine Oxymethylenform sein, weil er im β-Ester enthalten sein soll[2]) und dieser nach obigen Darlegungen eine Molekularverbindung stereoisomerer Oxymethylenformen darstellt.

Der α-Ester repräsentiert ein allelotropes Gemisch der beiden stereoisomeren Enole mit der Aldoform. Dadurch ist auch das Abscheiden des β-Esters, das aus altem α-Ester erfolgt, erklärlich.

---

[1]) Man vergleiche die Nebenvalenzformel für die Salze des Acetessigesters nach A. Hantzsch B **45** 565 (1912).

[2]) A. Michael, A **312** 63 f (1900).

Bedeutend komplizierter liegen die Isomerieverhältnisse beim

Diacetbernsteinsäureester

Er ist überhaupt von jeher das Schmerzenskind der Tautomerieforschung gewesen, denn gerade an ihm sind viele chemische Methoden gescheitert, die sonst recht brauchbar waren.[1]) Besonders aus diesem Grunde wurde auch auf ihn die Ozonadditionsmethode angewendet.

L. Knorr hat ihn einem eingehenden Studium unterworfen. Von den 5 optisch inaktiven Enolformen, welche die Theorie fordert, sind bisher drei isoliert worden, die als α_1-, α_2- und α_3-Ester bezeichnet worden sind.[2]) Unter α_1-Ester wurden die beiden Öle verstanden, deren eines aus dem Schmelzfluß des gewöhnlichen, ketisierten Diacetbernsteinsäureesters (β-Esters) und deren anderes aus der wässerigen Lösung des Dinatriumsalzes darstellbar ist. Später[3]) glaubte Knorr eine Verschiedenheit der beiden α-Esterprodukte beobachtet zu haben und bezeichnete daher das Öl aus dem Dinatriumsalz als α_4-Ester. Beide Ester hielt er für Doppelenole. Er gründete diese Annahme darauf, daß der α_4-(α_1)-Ester aus dem Dinatriumsalz gewonnen wurde und daß der α_1-Ester aus dem Ketonschmelzfluß sich nur wenig von ihm unterscheide.

Den α_2-Ester (Sm *20—22°*) konnte Knorr aus dem Enolgemisch isolieren, welches er durch Erhitzen einer Ätherlösung des β-Ketons erhalten hatte. Auch ihn spricht er als Doppelenol an.

Der α_3-Ester wurde durch fraktionierte Krystallisation aus der Schmelze des β-Ketons dargestellt. Er schmilzt bei 30—32°. Trotzdem er keine Eisenchloridreaktion zeigte, vermutete Knorr in ihm ein Halbenol, weil er durch verdünnte Sodalösung schnell in β-Ester (Keton) umgewandelt wird.

---

[1]) Er addiert kein Ammoniak, kein Phenylisocyanat, kein Diazomethan.

[2]) A **306** 332 ff. (1899).

[3]) Knorr und Hörlein, B **37** 3490 (1904); die dort angekündigte, ausführliche Veröffentlichung ist nicht erfolgt.

$CH_3 \cdot C(OH) = C \cdot COO\,C_2H_5$ $\quad$ $CH_3 \cdot C(OH) = C \cdot COO\,C_2H_5$

$CH_3 \cdot C(OH) = C \cdot COO\,C_2H_5$ $\quad$ $CH_3 \cdot CO \cdot CH \cdot COO\,C_2H_5$

α_1-, α_2- und α_4-Ester $\quad$ α_3-Ester

Da alle diese Konstitutionsannahmen nicht sehr fest gegründet schienen, wurden diese Isomeren mit Ausnahme des α_2-Esters mit Hilfe der Ozonadditionsmethode untersucht. Als Spaltstücke waren für den Fall des Doppelenols Essigsäure und Diketobernsteinsäureester zu erwarten, während ein Halbenol Essigsäure und Oxalacetessigester voraussehen ließ, wie folgende Schemata zeigen:

$$CH_3 \cdot C(OH) = C \cdot COO\,C_2H_5 \;\; CH_3 \cdot C(OH) = C \cdot COO\,C_2H_5 \xrightarrow[2\,H_2O]{2\,O_3} CH_3COOH + CH_3COOH + OC \cdot COO\,C_2H_5 + OC \cdot COO\,C_2H_5 + 2\,H_2O_2$$

Doppelenol

$$CH_3C(OH) = C \cdot COO\,C_2H_5 \;\; CH_3 \cdot CO \cdot CH \cdot COO\,C_2H_5 \xrightarrow[H_2O]{O_3} CH_3COOH + CH_3 \cdot CO \cdot CH \cdot COO\,C_2H_5 + OC \cdot COO\,C_2H_5 + H_2O_2$$

Halbenol

Die Ergebnisse waren sehr interessante. In keinem Falle konnte Diketobernsteinsäureester auch nur in geringer Menge gefaßt werden. Dies besagt also, daß in allen untersuchten Produkten kein Doppelenol enthalten war.

Der α_3-Ester ist überhaupt ganz indifferent gegen Ozon, was zusammen mit dem Fehlen der Eisenchloridreaktion[1]) und seinem Unvermögen, Brom zu addieren,[2]) für seinen Ketoncharakter spricht, denn an eine durch sterische Hinderung erschwerte Bromaufnahme ist hier natürlich nicht zu denken.

Die Umwandlung in β-Ester erfolgt schon in Berührung mit destilliertem Wasser und dürfte deshalb als Argument für seine Enolnatur hinfällig geworden sein.

Im α_1-Ester sowohl, wie im α_4-Ester ließ sich nur Halbenol (neben viel Keton) durch seine eben genannten Spaltstücke nachweisen. Aus Bromtitrationen nach K. H. Meyer be-

---

[1]) L. Knorr A **306** 376 (1899).

[2]) Vergl. S. 62.

rechnete man ca. 8% für den α_1-Ester und ca. 25% für den α_4-Ester. Durch quantitative Bestimmung der Oxalsäure und des zurückgebliebenen Ketons, die zu höheren Werten führte, ergab sich aber, daß die Öle doch noch mehr Enol oder ein enolähnliches Produkt enthalten haben mußten, weil die beiden Ketone, α_3- und β-Ester, während der Ozonbehandlung selbst bei Gegenwart von Essigsäure auch nicht eine Spur enolisieren.

α_1- und α_4- Ester stellen also allelotrope Gemische von Halbenol und viel Keton dar. Das letztere dürfte wahrscheinlich der tief schmelzende α_3-Ester sein. Daß die Produkte einheitliche Substanzen sein würden, war wegen ihrer Schmelznatur nicht zu erwarten gewesen; daß sie aber nur zu einem geringen Bruchteil aus Enol bestehen würden, hatte sich nicht vermuten lassen.

Erst nachdem die Untersuchungen über diese Dinge abgeschlossen waren, erhielt man durch einige Jenenser Dissertationen[1]) der Knorr'schen Schule, auf die man durch eine Arbeit von A. Oppé[2]) aufmerksam gemacht worden war, Kenntnis, daß Knorr inzwischen seine Ansichten über die Diacetbernsteinsäureester-Enole geändert hat. Auch er hat in dem α_3-Ester ein Keton erkannt. Auch die beiden Öle und den α_2-Ester erklärt er für Halbenole.

Man erkennt daraus, wie zuverlässig die Resulate sind, welche die Ozonadditionsmethode liefert.

Gleichzeitig entnahm man einer dieser Dissertationen,[3]) daß Knorr jetzt ein Doppelenol isoliert zu haben glaubt. Er hat durch Eintragen des staubtrocknen Dinatriumsalzes in eiskalte, verdünnte Schwefelsäure und sofortiges Ausäthern ein bei 45° schmelzendes Produkt erhalten, für welches nach der Art der Darstellung Doppelenolnatur allerdings sehr wahrscheinlich ist.

---

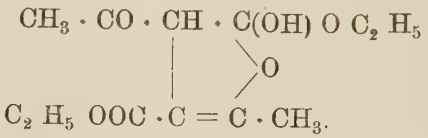
[1]) Hörlein (1905), Hager (1910), Aitken (1911); eine Publikation derselben ist nicht erfolgt.

[2]) Jahrbuch der Radioaktivität und Elektronik, Band X, 3. Heft (1913), Seite 368.

[3]) Hager (1910).

Auffälligerweise addiert es aber nach der indirekten Methode von K. H. Meyer nur sehr wenig Brom und liefert ferner nur die Spaltprodukte des Halbenols. Der erwartete Diketobernsteinsäureester fehlte.

Vielleicht kommt ihm die folgende Formel zu:



II.

Experimentelles.

Darstellung des Ozons.

Das erforderliche Ozon wurde in zwei gläsernen Berthelot'schen Röhren erzeugt, die folgende Abmessungen besaßen. Die Höhe der Zylinder, zwischen denen die Entladungen stattfanden, betrugen 30 cm; die Durchmesser der äußeren 3 cm, der inneren 2,7 cm in der ersten, 2,8 cm in der zweiten Röhre. Die äußeren Zylinder ragten außerdem noch 20 cm über die Verschmelzungsstellen hinaus. Die Form der Röhren war dieselbe, wie sie C. Harries[1]) verwendete. Sie steckten bis kurz unter die Verschmelzungsstellen in einem Glaszylinder, der mit gesättigter Salmiaklösung gefüllt war. In diese tauchte die eine Nickelelektrode. Um ein Verdunsten zu verhindern, schwamm auf der Lösung eine dünne Schicht Paraffinöl. Sie schützte gleichzeitig die Elektrode an der Berührungsstelle mit dem Salmiak vor der Oxydation durch die Luft und einer damit verbundenen Auflösung und bildete eine gute Isolation gegen die Umgebung. Im Innern jeder Röhre befand sich Wasser, in welches die andere Nickelelektrode ragte. Außerdem war jede mit einer Vorrichtung zur kontinuierlichen Versorgung mit kaltem Wasser nach Art der Liebig'schen Kühler versehen, was Harries[2]) empfiehlt, da sich nach seinen Angaben die geringe Menge Wasser sonst bei längerem Betriebe erwärmt und dadurch die Ausbeute an Ozon herabsetzt.

Beide Röhren waren durch die bekannten, zweckmäßigen Quecksilberverschlüsse nach C. Engler und O. Nasse[3])

[1]) A **343** 343 (1905).
[2]) l. c. S. 342.
[3]) A **154** 217 (1870).

hintereinander geschaltet. Harries[1]) wendet zwar bei seinem großen Ozongenerator aus praktischen Gründen Parallelschaltung an. Aber er[2]) selbst und besonders P. Jannasch und W. Gottschalk[3]) empfehlen für eine geringere Zahl Röhren die Hindereinanderschaltung. Mehrere Ausbeutebestimmungen nach Schönbein[4]) ergaben denn auch den Vorzug dieser Anordnung. Elektrisch waren die beiden Röhren dagegen parallel geschaltet. Als Stromquelle diente ein großes Induktorium mit Kondensator, das mit einem Primärstrom von 20 Volt und 3 Ampère gespeist wurde. Der erzeugte Sekundärstrom besaß eine Funkenlänge von 8—9 cm. Bei Anschaltung der beiden Berthelotröhren, die wie Leidener Flaschen wirkten, trat eine erhebliche Kondensation ein, sodaß die Funkenlänge auf 2—3 cm sank. Eine weitere Kondensation mittels einer Leidener Flasche verschlechterte die Ausbeute an Ozon. Die Spannung und Stärke dieses Stromes wurde von den beiden Röhren ausgehalten. Seit der Inbetriebnahme (über $1^1/_4$ Jahr her) ist nie ein Durchschlagen vorgekommen. Die Entladung geht ganz gleichmäßig ohne Überspringen von Funken mit dem charakteristischen, zischenden Geräusch und dem rötlichen Schimmer im Innern von statten.[5])

Der zur Erzeugung des Ozons verwendete Sauerstoff wurde einer Bombe entnommen, zur Entfernung von Wasserstoff über erhitztes Kupferoxyd geleitet, durch ein Rohr mit Natronkalk von Kohlensäure befreit und durch zwei Waschflaschen mit konzentrierter Schwefelsäure und eine Röhre mit Phosphorpentoxyd getrocknet. Ein vielleicht vorhandener Stickstoffgehalt, der eventuell dadurch nachteilig werden konnte, daß bei der Entladung Stickoxyde gebildet wurden, erwies sich als belanglos.[6]) Es gelang nicht, solche nachzuweisen. Mehrmals wurde ozonisierter Sauerstoff durch ein Rohr geleitet, das mit ge-

---

[1]) A **343** 341 (1905).
[2]) B **39** 3669 (1906).
[3]) J pr. [II] **73** 498 (1906).
[4]) Treadwell, Quantitative Analyse, III. Auflage, S. 486.
[5]) A. W. Gray, C **1904** 118, 1735.
[6]) Vergl. F. Fischer und E. Hene, B **46** 615 (1913).

reinigten Bimssteinstücken und konzentrierter Schwefelsäure gefüllt war, in der sich die Stickoxyde unter Bildung von Nitrosylschwefelsäure hätten lösen müssen. Nach Verdrängung des Ozons wurde mit Diphenylamin geprüft. In keinem Falle trat Blaufärbung auf.

Der Sauerstoff wurde bei Beginn dieser Arbeit mit einer Geschwindigkeit von 5 Litern in der Stunde durch die Berthelotröhren geleitet, wobei eine Ausbeute von 3—4% Ozon erzielt wurde.

Harries,[1]) Erdmann[2]) und andere Forscher wenden allerdings bedeutend größere Geschwindigkeiten an. Sehr bald machte sich sogar eine Herabsetzung auf 1,3 Liter in der Stunde nötig, damit die untersuchten Stoffe bei —20° alles zugeführte Ozan anlagerten. Andernfalls trat überschüssiges Ozon auf, was einen spontanen Zerfall der Ozonide zur Folge haben konnte (nach Harries[3]) „Überozonisation"). Dies hätte leicht zu allerhand Nebenreaktionen Anlaß bieten können.

Die auffällige Beobachtung, die Harries gemacht hat, daß die Ausbeute an Ozon mit dem Alter der Röhren wächst, hat sich bestätigen lassen. Nach einjährigem Betriebe ist sie bei einer Stundengeschwindigkeit von 5 Litern auf ca. 6½%, bei einer solchen von 1,3 Litern auf ca. 8% gestiegen. Dies bezieht sich allerdings immer auf rohes Ozon. Auf ein Waschen des Ozons wurde verzichtet, weil sonst der Ozongehalt infolge des langsamen Stromes zu sehr vermindert wurde. Die sicher nur geringe Menge Oxozon dürfte auch kaum gestört haben.[4])

Das Lösungsmittel.

Als Lösungsmittel für die mit Ozon zu behandelnden Körper wurde in erster Zeit gereinigtes und gut getrocknetes Chloro-

---

[1]) A **343** 344 (1905) und B **39** 3667 (1906).
[2]) B **42** 1343 (1909).
[3]) A **343** 321 (1905).
[4]) Vergl. C. Harries, B **45** 939 (1912).

form,[1]) später aber Tetrachlorkohlenstoff verwendet. Der beste, Kahlbaum'sche CCl_4 wurde mehrmals mit 50%-iger Kalilauge geschüttelt, mit Wasser gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet und über etwas Phosphorpentoxyd unter Zuhilfenahme einer hohen Kolonne zweimal fraktioniert (Sd 78,1%). Solcher Tetrachlorkohlenstoff war völlig beständig gegen Ozon. Bei $1^1/_2$-stündiger Einwirkung dieses Gases bei —20° schied sich in einer vorgelegten, schwefelsauren Silbersulfatlösung kein Chlorsilber ab. Ebensowenig war Kohlendioxyd nachweisbar.[2]) Nach dem Schütteln des Tetrachlorkohlenstoffs mit Wasser zeigte dieses weder eine saure, noch eine Chlorreaktion. Absolutes Chloroform wurde spurenweise angegriffen.[3]) Außerdem besitzt es den Nachteil, daß es von starker Kalilauge verseift wird, weshalb es für die in Kapitel II zu beschreibenden Versuche unbrauchbar war. Für qualitative Untersuchungen genügt es aber vollkommen und ist auch zum Teil dabei benutzt worden.

Der Tetrachlorkohlenstoff entspricht allen an ein Lösungsmittel für die zu ozonisierenden Stoffe gestellten Anforderungen. Außer seiner Beständigkeit gegen Ozon besitzt er ein hohes Lösungsvermögen selbst bei —20° sowohl für fast alle untersuchten Körper, als auch für die meisten Ozonide. Eine Ausnahme machen diejenigen der Oxalylacylmethane, die als Schicht obenauf schwimmen. Ferner ist er leicht flüchtig. Infolge dessen kann man schon bei niederer Temperatur in kurzer Zeit die Ozonide davon befreien. Sein hohes, spezifisches Gewicht und seine Indifferenz gegen Kalilauge machen ihn besonders auch für die Versuche in Kapitel II geeignet.

Außerdem enthält er keinen Sauerstoff und gehört daher nach H. Stobbe[4]) zu den Lösungsmitteln mit sehr geringer dissoziirender Kraft und außerordentlich schwacher tautomerisierender Wirkung, die in einzelnen Fällen nicht nur nicht

---

[1]) Vergl. die erste Parallelpublikation: J. Scheiber und P. Herold, B **46** 1105 (1913).

[2]) Siehe Kap. II.

[3]) C. Harries, A **343** 340 (1905).

[4]) A **326** 359 f. (1903).

Beschleuniger, sondern im Gegenteil Konservierungsmittel für den jeweiligen Zustand einer tautomeren Substanz, vielleicht sogar Verzögerer der Umlagerung sind. Diese Eigenschaft bewirkt, zusammen mit der infolge des hohen Temperaturkoeffizienten[1]) der Enolisation sehr geringen Umwandlungsgeschwindigkeit bei —20°, daß eine wesentliche Änderung der Verhältnisse vor der Lösung durch dieselbe und während der Ozonbehandlung nicht eintritt.

Der Tetrachlorkohlenstoff wurde dem noch in Frage kommenden Hexan vorgezogen, weil die meisten Ozonide in diesem unlöslich sind[2]) und da in ihm auch erhebliche Verschiebungen der Gleichgewichte der reinen tautomeren Substanzen erfolgen. Knorr, Rothe und Averbeck[3]) fanden nach der refraktometrischen Methode, daß eine 3%-ige Hexanlösung von Acetessigester 31,0% Enol, daß eine 50%-ige Chloroformlösung 2% Enol und daß der freie Ester auch 2% Enol enthält. Daraus ist zu erkennen, daß, wie bereits erwähnt wurde, der Zustand des freien Esters in Hexan eine beträchtliche, in Chloroform und damit auch in Tetrachlorkohlenstoff keine Änderung erfährt.

Gewöhnliches, aus Petroleum hergestelltes Hexan (Sd 69 bis 70°) hat übrigens noch den Nachteil, daß es gegen Ozon nicht ganz widerstandsfähig ist.[4]) Wurde solches Hexan 2 Stunden lang bei —20° mit Ozon beladen, so besaß es nach Verdrängung des letzteren aromatischen Geruch und zeigte beim Schütteln mit fuchsinschwefeliger Säure intensive Rotfärbung. Wahrscheinlich enthält es noch Olefine, die in Ozonide übergehen und hierauf mit Wasser Aldehyde liefern.[5])

Für einen Teil der in Kapitel II beschriebenen Versuche mußte zu einem neuen Lösungsmittel gegriffen werden, da sie bei —70° zur Ausführung gelangten, wobei Tetrachlorkohlenstoff erstarrt. Als ungeeignet erwiesen sich Hexan wegen zu

---

[1]) Vergl. O. Dimroth, A **335** 8 (1904).

[2]) C. Harries, A **343** 340 (1905).

[3]) B **44** 1156 (1911); vergl. hierzu K. H. Meyer, A **380** 226 (1911).

[4]) Vergl. K. Langheld in Weyl, Methoden d. org. Chemie II. Besonderer Teil 1, S. 403.

[5]) Hexan aus Propyliodid ist beständig gegen Ozon.

geringen Lösungsvermögens bei dieser Temperatur und aus oben genannten Gründen, Aceton und Bromäthyl wegen zu geringer Beständigkeit gegen Ozon und Kalilauge und Äthylenchlorid, weil es selbst in Mischung mit Tetrachlorkohlenstoff ausfriert. Brauchbar war Chloräthyl.[1]) Es machte sich aber nötig, dieses wegen seines niedrigen Siedepunktes von 12° mit dem gleichen Volumen Tetrachlorkohlenstoff zu versetzen, weil sich sonst zu viel verflüchtigt. Ein solches Gemisch blieb bei —70° flüssig. Sein Dampf wurde von Kalilauge nicht angegriffen. Vor allem war aber eine Verdunstung des Chlorätyls dadurch ganz auffällig stark herabgesetzt worden.

Die Behandlung mit Ozon.

Alle untersuchten Stoffe wurden, soweit nicht ausdrücklich etwas anderes angegeben ist, in Mengen von 1—2 g, in 15 ccm absolutem Chloroform oder Tetrachlorkohlenstoff bei Zimmertemperatur kurz vor jedem Versuch gelöst und bei —20° unter Fernhaltung irgend welcher Art Feuchtigkeit und Vermeidung einer Temperatursteigerung der Einwirkung des Ozons so lange unterworfen, bis durch den Geruch viel überschüssiges O_3 festzustellen war, was meist 2—3 Stunden dauerte. Darauf wurde dieses durch nicht ozonisierten Sauerstoff verdrängt, dann die Lösung sofort in eine mit Eis vorgekühlte Saugflasche gegossen und ein lebhafter, sehr sorgfältig getrockneter Luftstrom hindurch gesogen. Nach ca. 2 Stunden war das Lösungsmittel vollständig verschwunden, und die Ozonide hinterblieben als sehr zähflüssige Öle, meist farblos, mitunter auch gelb gefärbt und oft sehr stechend riechend. Eine explosivartige Zersetzung derselben, wie sie Harries[2]) öfter beobachtet hat, konnte niemals bemerkt werden. Sie wurden nach der Isolierung sogleich mit ca. 50 ccm kaltem Wasser übergossen, mit welchem sie sehr schnell meist unter schwacher Gasentwicklung reagierten. Nach 1—2 Stunden waren sie zum größten Teile zerfallen, was

[1]) C. Harries und K. Haeffner, B **41** 3098 (1908).
[2]) A **343** 323 f. (1905).

an ihrem völligen Verschwinden oder an der Abscheidung eines festen Spaltproduktes zu erkennen war. Durch starkes Schütteln ließ sich die Zersetzung noch wesentlich beschleunigen. Trotzdem wurden sie stets mit Wasser über Nacht stehen gelassen, um ganz sicher zu sein, daß alles Ozonid zerstört war. Die weitere Aufarbeitung ist dann bei jedem Körper modifiziert worden.

Durch die Natur der entstehenden Spaltstücke ist eine gleichmäßige Beschreibung ihres Nachweises bei jeder untersuchten Substanz unmöglich geworden. Für den der Kohlensäure mußten besondere Vorkehrungen getroffen werden. Deshalb ist er in einem Abschnitt für sich geschildert worden.

Daraus ergibt sich die folgende Einteilung der unten angeführten Experimente:

I. Kapitel: Ozonspaltung enolisierter Stoffe und Nachweis ihrer Spaltprodukte außer Kohlensäure.

II. Kapitel: Nachweis von Kohlendioxyd als Zerfallsprodukt von Enolozoniden und seine Ursache.

Kapitel I.

Ozonspaltung enolisierter Stoffe und Nachweis ihrer Spaltprodukte außer Kohlensäure.

1. Malonester.

Der Malonester verhielt sich auch bei langer Einwirkung ganz indifferent gegen Ozon. Das mit dem unverändert wieder erhaltenen Ester in Berührung gewesene Wasser hatte keine Aldehydeigenschaften angenommen, wie dies hätte geschehen müssen, wenn auch nur etwas enolisiert wäre. Glyoxylsäureester war also nicht gebildet worden. Ebensowenig war Kohlensäure nachweisbar (vergl. Kap. II, Tabelle). Er ist demnach reines Keton, was auch aus dem Fehlen einer Eisenchloridreaktion und den Titrationen K. H. Meyers hervorgeht.[1])

2. Acetessigester.

1 g Acetessigester (Kahlbaum), der längere Zeit im Vakuumexsikkator über Schwefelsäure gestanden hatte, lieferte unter Innehaltung des oben angegebenen Arbeitsmodus nach vierstündiger Ozonbehandlung in Chloroform ein farbloses Öl, welches sehr lebhaft mit Wasser reagierte. Aber selbst nach dem Stehen über Nacht war der größte Teil desselben noch vorhanden. Es gab sich am Geruch deutlich als unveränderter Acetessigester zu erkennen. Dessen geringe Spaltung, selbst

[1]) B **45** 2865 (1912).

bei so langer Dauer, ist verständlich, da seine Chloroformlösung nach K. H. Meyer[1]) nur ca. 8% Enol enthält. Die wässerige Flüssigkeit, vom Öl durch Filtration getrennt, rötete fuchsinschwefelige Säure, zeigte stark saure Reaktion, wurde von Eisenchlorid braunrot gefärbt, reduzierte ammoniakalische Silberlösung und Fehlings Lösung, was auf Gegenwart eines Aldehyds schließen ließ. Auf Zusatz von alkoholischer Phenylhydrazinchlorhydrat- und Natriumacetatlösung fielen nach kurzer Zeit fast farblose, glänzende Blättchen, welche nach dem Absaugen und Waschen mit Wasser, ohne umkrystallisiert worden zu sein, bei 128° schmolzen und, in konzentrierter Schwefelsäure gelöst, mit etwas Eisenchlorid eine tiefe, violette Färbung zeigten, wie sie v. Pechmann[2]) für das Phenylhydrazon des Glyoxylsäureesters beschreibt, für welches er den Schmelzpunkt 130—131° gefunden hat. A. Reissert[3]) gibt 129° an. Die Substanz verursachte, mit den aus Benzoylessigester (s. u.) und Oxalessigester (s. u) analog erhaltenen gemischt, keine Schmelzdepression.

Die Essigsäure, das andere Spaltprodukt, ließ sich außer durch das Freimachen von Kohlensäure aus Sodalösung nicht nachweisen, da der zum Teil in Lösung gegangene Acetessigester und der Glyoxylsäureester ihre anderen Reaktionen verdeckten.

3. Benzoylessigester.

1 g des Esters (von Kahlbaum), nochmals im Vakuum sorgfältig fraktioniert (Sdp. 159—161°, 18 mm), wurde in Tetrachlorkohlenstoff 3 Stunden lang mit Ozon behandelt. Nach Entfernung des Lösungsmittels und Zersetzung des farblosen Ozonides blieb sehr reichlich ein Öl zurück, das sich nach der Trennung von der wässerigen Flüssigkeit schon durch den Geruch als unveränderter Benzoylessigester verriet. Dies ist nicht sehr

---

[1]) A **380** *226* (1911).
[2]) B **29** *2163* (1896).
[3]) B **28** *1232* (1895).

verwunderlich, da derselbe nach K. H. Meyer[1]) nur 29,2% Enol enthält. Beim Reiben mit einem Glasstabe schied das Öl weiße Krystalle ab, die, auf Ton abgepreßt, scharf bei 122° schmolzen und mit Benzoësäure keine Depression ergaben.

Die wässerige Flüssigkeit zeigte dieselben Eigenschaften wie beim Acetessigester (s. o.). Mit alkoholischem Phenylhydrazinchlorhydrat fiel ein stark verunreinigtes Produkt. Wahrscheinlich war das Phenylhydrazon des Benzoylessigesters beigemengt, da dieser in Wasser ziemlich löslich ist. Nach wiederholtem Umkrystallisieren aus verdünntem Methylalkohol besaß es den Schmelzpunkt 128° und gab die charakteristische violette Eisenchloridreaktion in konzentrierter schwefelsaurer Lösung. Außerdem trat, wenn es mit den Phenylhydrazonen der analogen Produkte aus Acetessigester (s. o.) und Oxalessigester (s. u.) gemischt wurde, keine Smp.-Depression ein. Es war also zweifellos Glyoxylsäureesterphenylhydrazon.

4. Oxalessigester.

Das sehr zähe Ozonid, aus 1,5 g Oxalessigester (von Kahlbaum), der frisch destilliert war, (Sdp. 131—132°, 24 mm) durch $2^1/_2$-stündige Ozonbeladung in Tetrachlorkohlenstoff erhalten, verschwand beim Zersetzen mit Wasser vollkommen.[2]) Die entstandene, klare Lösung reagierte stark sauer. Mit Calciumacetat fiel ein feinkrystallinischer, weißer Niederschlag. Die Flüssigkeit enthielt also freie Oxalsäure. Der beim Zerfall des Ozonides zunächst gebildete Halbester der Oxalsäure wird durch Berührung mit Wasser eben sofort verseift.[3])

Außerdem befand sich ein Aldehyd darin. Fuchsinschweflige Säure wurde gerötet und ammoniakalische Silberlösung und

---

[1]) B **45** 2856 (1912).

[2]) K. H. Meyer, B **45** 2860 (1912) fand 80—88% Enol bei direkter Titration. Eigene indirekte Titrationen ergaben bei —15° 91,9% Enol, bei 0° über 100%. Er enolisiert also sehr schnell nach.

[3]) Beilstein I 646, III. Auflage.

Fehlings Lösung reduziert. Phenylhydrazinacetat schied das Phenylhydrazon des Glyoxylsäureesters in silberglänzenden Blättchen ab, welche die verlangte Farbenreaktion zeigten, aber erst nach einmaligem Umkrystallisieren den richtigen Schmelzpunkt von 128° aufwiesen.

5. Acetylaceton.

Acetylaceton muß, da sein Molekül symmetrisch gebaut ist und es daher gleichgültig ist, nach welcher Richtung Enolisation stattfindet, auf alle Fälle Methylglyoxal und Essigsäure bei der Spaltung liefern. Als 1 g frisch destilliertes, Kahlbaum' sches Präparat $2^1/_2$ Stunden in Tetrachorkohlenstoff der Ozoneinwirkung unterworfen wurde, entstand ein Ozonid, das in Wasser restlos löslich war. Dieses reagierte dann sauer und besaß Aldehydeigenschaften. Die Essigsäure ließ sich als solche nicht identifizieren. Das Methylglyoxal war dagegen mittels Phenylhydrazinacetats als gelbes, feinkrystallinisches Osazon fällbar, das nach dem Auswaschen roh bei 145°[1]) schmolz und diesen Schmelzpunkt auch nach dem Umkrystallisieren beibehielt. Es löste sich in konzentrierter Schwefelsäure mit tief olivgrüner Farbe, die allmählich in Schieferblau und dann in Violett umschlug.[2])

6. Benzoylaceton.

Das Benzoylaceton wurde nach der Vorschrift L. Claisens[3]) dargestellt, durch Destillation mit Wasserdampf gereinigt, aus Methylalkohol umkrystallisiert und mehrere Tage im Vakuumexsikkator über Schwefelsäure getrocknet (Smp. 60°).

1 g dieses Präparates wurde in Chloroform 4 Stunden lang mit Ozon behandelt. Das Ozonid, vom Lösungsmittel befreit,

---

[1]) v. Pechmann, B **20** 2543 (1887); desgl. C. Harries und Türk, B **38** 1632 (1905).

[2]) F. Japp und F. Klingemann, B **20** 3399 (1887).

[3]) A **291** 51 (1896).

schied beim Schütteln mit Wasser sehr bald reichliche Mengen rein weißer Benzoësäure ab, die roh bei 123° schmolz und mit einem Vergleichspräparat keine Smp.-Depression ergab.

Die abfiltrierte Lösung färbte fuchsinschwefelige Säure und reduzierte ammoniakalische Silberlösung und Fehlings Lösung. Auf Zusatz vom Phenylhydrazinchlorhydrat und Natriumacetat fiel ein gelbes, sandiges Produkt, welches roh bei 135 bis 140°, nach einmaligem Umkrystallisieren bei 146° schmolz. Dieser Umstand und die Färbung mit konzentrierter Schwefelsäure stimmen mit den Eigenschaften des Methylglyoxalosazons überein, das bei der Spaltung des Acetylacetons erhalten wurde und mit dem es keine Schmelzdepression ergab.

Um die gebildete Benzoësäure quantitativ zu bestimmen, wurde die aus 1,0847 g Benzoylaceton stammende Zersetzungslösung, aus der die Benzoësäure zum größten Teil bereits auskrystallisiert war, im Exsikkator über Schwefelsäure eingedunstet. Dabei verflüchtigten sich Methylglyoxal und eventuell entstandenes Phenylglyoxal und Essigsäure. Der Rückstand (reine Benzoësäure Sm 122°) wog 0,7967 g. Dies entspricht 97,53% der Theorie. Benzoylaceton besteht nach K.H.Meyer[1]) zu 100% aus Enol. Eigene Titrationen ergaben das gleiche Resultat.

7. Oxalaceton.

Das Oxalaceton, nach Angaben von Claisen und Stylos[2]) gewonnen (Sdp. 108—110°, 18 mm), erstarrte in Eiswasser vollkommen (Smp. 18°). 1 g dieses Präparates ging bei 4-stündiger Ozonbehandlung in Chloroform in ein Ozonid über, welches beim Schütteln mit Wasser in ganz kurzer Zeit verschwand. Die klare Lösung enthielt reichlich Oxalsäure, denn sie gab, mit Chlorcalcium- und Natriumacetatlösung versetzt, die typische, weiße Fällung. Außerdem befand sich ein Alde-

[1]) B 45 2859 (1912).
[2]) B 20 2188 (1887).

hyd darin, der sich durch die starke Rötung der fuchsinschwefeligen Säure und sein Reduktionsvermögen verriet. Phenylhydrazinacetat fällte ein gelbes, krystallinisches Osazon, dessen Schmelzpunkt sich allerdings trotz wiederholten Umkrystallisierens aus verdünntem Alkohol nicht über 135° bringen ließ. Daß es sich dennoch um Methylglyoxalosazon handelte, ging daraus hervor, daß die Substanz die geforderte Farbreaktion zeigte und mit dem Vergleichspräparat aus Acetylaceton keine Schmelzdepression ergab. Eine in der üblichen Weise ausgeführte Oxalsäurebestimmung lieferte folgende Werte: Aus 1,1365 g Oxalaceton wurde soviel Oxalat erhalten, daß durch Glühen daraus 0,3767 g Oxyd entstanden, entsprechend 93,52% der Theorie.

Die dadurch bedingte, geringe Menge Essigsäure entzog sich dem Nachweis, zumal ihre Reaktionen ebenso gut durch das Methylglyoxal vorgetäuscht werden konnten; (Übergang desselben in Milchsäure).

Da über den Enolgehalt noch keine quantitativen Untersuchungen bekannt geworden sind, wurde er durch Titrationen mit Brom nach der indirekten Methode von K. H. Meyer[1]) ermittelt.

0,1965 g	brauchten	bei	0°	42,7	ccm	$\frac{N}{10}$-Thiosulfat	= 171,7 %	Enol[2])
0,1978 g	„	„	0°	40,0	„	„ „	= 159,7 %	„
0,2168 g	„	„	−15°	38,5	„	„ „	= 140,3 %	„
0,1940 g	„	„	−15°	36,0	„	„ „	= 146,6 %	„
0,1915 g	„	„	−15°	33,0	„	„ „	= 136,1 %	„ .

8. Oxalacetophenon.

Das Oxalacetophenon (Benzoylbrenztraubensäureester) wurde nach der Vorschrift von C. Beyer und L. Claisen[3])

---

[1]) K. H. Meyer und Kappelmeyer, A **44** 212 (1911).

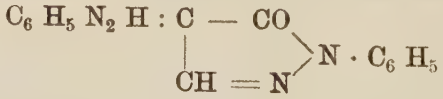
[2]) Die Werte bei 0° dürften durch Nachenolisation beträchtlich zu hoch sein.

[3]) B **20** 2181 (1887).

dargestellt und mehrmals aus Methylalkohol umkrystallisiert (Smp. 43°).

2 g desselben wurden in Tetrachlorkohlenstoff $2^1/_2$ Stunden mit Ozon beladen, wobei sehr bald überschüssiges Ozon auftrat. Nach dem Verdrängen des Lösungsmittels hinterblieb ein zähes, gelbes Öl, das selbst bei langem Stehen mit Wasser seine Menge nicht merklich verringert hatte. Dann wurde kurz erwärmt und heiß filtriert. Das auf diese Weise abgetrennte Öl färbte Eisenchlorid rot und löste sich leicht in Soda. Beim Reiben schied es allmählich hellgelbe Krystalle ab, die, auf Ton abgepreßt, bei 40° schmolzen und sich als unverändertes Ausgangsmaterial erwiesen, welches durch etwas Benzoësäure verunreinigt war.

Aus dem wässerigen Filtrat, welches sauer reagierte, krystallisierte beim Abkühlen reine Benzoësäure aus; identifiziert durch Schmelzpunkt und Mischprobe. Mit Chlorcalcium fiel in essigsaurer Lösung Oxalat. Fuchsinschwefelige Säure wurde gerötet und ammoniakalische Silberlösung kalt reduziert, Fehlings Lösung dagegen auch in der Wärme nicht. Alkoholisches Phenylhydrazin bewirkte in der mit dem gleichen Volumen Alkohol versetzten, stark gekühlten Lösung die Abscheidung silberglänzender Schüppchen. Nach dem Absaugen, Waschen mit Alkohol und Auskochen mit Ligroin wurde das Produkt aus viel heißem Alkohol umkrystallisiert. Es lieferte die Osotetrazonreaktion[1]) und zersetzte sich bei langsamem Erhitzen gegen 175°, bei raschem dagegen erst über 200°. Für das Osazon des Glyoxylcarbonsäureesters gibt W. Will[2]) 222—223°, A. Michael[3]) 215—217° bei raschem Erhitzen an. Wahrscheinlich geht es während desselben in das Pyrazolon



über,[4]) welches dann die Depression verursacht.

---

[1]) v. Pechmann, B **21** 2752 (1888).
[2]) B **24** 3833 (1891).
[3]) B **38** 2103 (1905).
[4]) Vergl. L. Knorr, B **21**, 1204 (1888), Sm 150°.

Daß trotzdem das Osazon des Glyoxylcarbonsäureesters vorlag, bestätigte eine N-Bestimmung.

0,1150 g Substanz gaben 18,1 ccm N bei 16° und 757 mm
Gef.: 18,19% N; Berechnet: 18,07% N

Aus dem alkoholischen Filtrat konnte mit viel Wasser ein hellbraunes Pulver gefällt werden, das nach zweimaligem Umkrystallisieren aus verdünntem Methylalkohol gelbe, verfilzte Nadeln bildete, die bei 150—151° schmolzen. Damit dürften sie als das Osazon des Phenylglyoxals identifiziert sein, für welches 152°, bezw. 148°, angegeben wird.[1]) Von einer quantitativen Bestimmung der Spaltstücke mußte abgesehen werden, weil das Oxalacetophenon, wie aus obigem hervorgeht, das Ozon zu schwer anlagert; doch läßt sich schätzen, daß sie ungefähr in gleicher Menge vorhanden waren.

Auch das Oxalacetophenon ist mittels der indirekten Brom-titrationsmethode von K. H. Meyer untersucht worden, weil darüber noch nichts bekannt war. Dabei wurde folgendes gefunden:

0,1920 g	brauchten bei	—15°	17,6 ccm	$\frac{N}{10}$-Thiosulfat	=	100,8%	Enol
0,1555 g	„	„	—15°	14,0	„	„	„	= 99,1%	„
0,1190 g	„	„	0°	11,5	„	„	„	= 106,3%	„
0,1846 g	„	„	0°	18,4	„	„	„	= 109,6%	„
0,1195 g	„	„	0°	11,5	„	„	„	= 105,9%	„
0,1408 g	„	„	0°	14,0	„	„	„	= 109,3%	„

9. Dibenzoylmethan.

Eine Spaltung des Dibenzoylmethans, dargestellt nach Claisens[2]) Vorschrift und gereinigt durch häufiges Umkrystallisieren aus Methylalkohol, (Smp. 81°), mittels Ozons schlug selbst bei 0° fehl. Nach 3-stündiger Einwirkung in Tetrachlor-

[1]) E. Fischer, B **20** 822 (1887) und A. Laubmann A **243** 247 (1887) fanden 152° als Schmelzpunkt; G. Bender, B **21** 2496 (1888) gibt 148°, v. Pechmann B **22**, 2558 (1889) 151—152° an.

[2]) A **291** 52 (1896).

kohlenstoff wurde das Ausgangsmaterial fast unverändert wieder erhalten. Es zeigte nach dem Schütteln mit Wasser eine geringe Schmelzpunkterniedrigung, die zweifellos von Benzoesäure verursacht wurde. Fuchsinschwefelige Säure rief eine schwache Rotfärbung hervor, die sicher von vorhandenem Phenylglyoxal herrührte. Mit Phenylhydrazinacetat vermochte man aber zu keinem greifbaren Produkt zu gelangen.

10. Benzoylacetessigester.

Der Benzoylacetessigester wurde unter genauer Innehaltung der Vorschrift Claisens[1]) hergestellt und nicht destilliert, da man nach seiner Ansicht das Präparat dadurch nicht verbessere.

1 g desselben nahm bereits nach $2^1/_2$ Stunden in Tetrachlorkohlenstofflösung kein Ozon mehr auf. Die Lösung war dann zitronengelb gefärbt und hinterließ nach dem Abblasen ein gelbes Ozonid, das sich in Berührung mit Wasser in zwei Stunden fast völlig in feste, weiße Massen verwandelte. Über Nacht krystallisierten dann noch lange, weiße Nadeln aus. Beides erwies sich durch Schmelzpunkt (122—123°) und Mischprobe als reine Benzoesäure.

Die wässerige Lösung reduzierte ammoniakalische Silberlösung sofort in der Kälte und Fehlings Lösung langsam kalt, schnell heiß. Sie rötete fuchsinschwefelige Säure nicht. Nach dem Versetzen mit dem gleichen Volumen Alkohol fiel bei starker Kühlung mit wässeriger Phenylhydrazinchlorhydrat- und viel Natriumacetatlösung ein dicker Krystallbrei, der nach dem Absaugen mit kaltem Alkohol verrührt wurde. Dabei löste sich ein großer Teil, während eine kleine Menge silberglänzender Krystallschüppchen zurückblieb. Sie schmolzen in diesem Zustande sehr scharf bei 168° unter Zersetzung. Ein Umkrystallisieren aus heißem Alkohol änderte nichts. Mit den beim α_1- und α_4-Diacetbernsteinsäureester erhaltenen Produkten

[1]) l. c. S. 69.

vom gleichen Schmelzpunkt[1]) trat keine Erniedrigung desselben ein. Eine dort[2]) ausgeführte N-Bestimmung macht das Vorliegen von Diketobuttersäureesterosazon zur Gewißheit.[3]) Es ist übrigens noch nicht bekannt gewesen.

Das alkoholische Filtrat von dieser Substanz, das man vor jeder Erwärmung schützen mußte, wurde mit kaltem Wasser rasch unvollständig gefällt, abgesaugt, wieder in Alkohol gelöst und nochmals gefällt. Dadurch gewann man ziemlich viel eines gelben, feinkrystallinischen Produktes, das, auf Ton abgepreßt, genau den Schmelzpunkt des Monophenylhydrazons des Diketobuttersäureesters zeigte, der nach Bouveault und Wahl[4]) bei 102—103° liegt. Beim schwachen Erwärmen seiner Lösung oder bei längerer Berührung mit verdünnter Essigsäure wandelte es sich in ein braunes Harz um, welches das 1-Phenyl-3-methyl-4-keto-5-pyrazolon sein dürfte. Knorr[5]) beschreibt diesen Körper als solches.

11. Diacetylbenzoylmethan.

Das Diacetylbenzoylmethan war nach Claisens[6]) Angaben dargestellt. (Smp. 34°). Es ist nach ihm[7]) reines Enol.

2 g desselben lieferten nach 3-stündiger Ozonbehandlung in Chloroform eine orangefarbene Lösung, aus der ein gelbes Öl isoliert werden konnte. Mit Wasser schieden sich weiße Krystalle ab, die nach dem Auswaschen roh bei 119° schmolzen und mit Benzoesäure keine Depression ergaben. Nach ihrem Lösen in Alkohol und Zugabe von Phenylhydrazin entstand beim Verdünnen mit Wasser eine gelbe Trübung. Leider ließ sich das Produkt seiner geringen Menge wegen nicht identifizieren. (Vergl. theoret. Teil unter Diacetylbenzoylmethan).

---

[1]) Siehe S. 58 und 63.
[2]) Siehe S. 63.
[3]) Die Substanz zeigte übrigens auch die Osotetrazonreaktion.
[4]) C. r. **138** 1222 1904; C. 1904 **II** 27.
[5]) A **238** 194 (1887).
[6]) A **291** 63 (1896).
[7]) l. c. S. 28.

Die farblose, wässerige Lösung zeigte außerordentlich stark reduzierende Eigenschaften, die zusammen mit der orangeroten Farbe der Chloroformlösung auf das Vorhandensein eines 1, 2, 3 - Triketons[1]) schließen ließ. Ammoniakalische Silberlösung und Fehlings Lösung wurden augenblicklich in der Kälte, ebenso Kupferacetat kalt und Kupfersulfat warm reduziert. Fuchsinschwefelige Säure wurde dagegen nicht gefärbt. Mit Phenylhydrazinchlorhydrat und Natriumacetat fiel ein halb krystallinischer Niederschlag, der nach mehrmaligem Umkrystallisieren leuchtend zinnoberrote Krystalle vom Schmelzpunkt 155° bildete und das Bisphenylhydrazon des Triketopentans darstellte, welches nach F. Sachs und H. Barschall[2]) bei 156° schmilzt.

12. Dibenzoylacetylmethan.

Das nach Claisens[3]) Vorschrift gewonnene, rohe Dibenzoylacetylmethan wurde nach dem Trocknen fein pulverisiert und mit heißem Ligroin ausgelaugt. Es blieb nur wenig reines Keton (Smp. 108°) zurück, das keine Eisenchloridreaktion mehr zeigte. Beim Erkalten krystallisierte das Enol in schönen, monoklinen Prismen vom Schmelzpunkt 80° aus.

2 g des letzteren wurden 3 Stunden lang mit Ozon in Tetrachlorkohlenstoff behandelt, wobei beobachtet werden konnte, daß von Anfang an schon etwas freies Ozon auftrat. Die Aufnahme desselben fand also etwas langsamer statt als bei anderen untersuchten Stoffen.

Die intensiv orangerote Lösung hinterließ nach dem Abblasen einen gelben Syrup, der sich beim Schütteln mit Wasser entfärbte und weiße, halbfeste Massen absonderte. Sie besaßen Reduktionsvermögen, zeigten eine rote Eisenchloridreaktion und erwiesen sich als ein Gemisch von unverändertem Ausgangsmaterial, dem in Wasser schwer löslichen Hydrat des

---

[1]) F. Sachs u. H. Barschall, B **34** 3050 (1901).
[2]) l. c. S. 3053.
[3]) A **291** 62 (1896).

Phenylmethyltriketons (Smp. 50—60°) [1]) und Benzoësäure. Zwecks Isolierung der letzteren wurden sie mit kalt gesättigter Natriumbicarbonatlösung verrieben, wobei jene in Lösung ging. Nach dem Ansäuern, Auswaschen und zweimaligen Umkrystallisieren aus heißem Wasser schmolz sie allein und in Mischung bei 122°.

Die wässerige Flüssigkeit unterschied sich äußerlich nicht von der beim Diacetylbenzoylmethan beschriebenen. Sie wurde mit viel Alkohol, alkoholischem Phenylhydrazin und nach einiger Zeit mit etwas Eisessig versetzt, dann mit Wasser gefällt und der sandige, gelbe Niederschlag auf Ton abgepreßt, mit wenig Ligroin ausgekocht und mehrmals aus verdünntem Methylalkohol umkrystallisiert. (Smp. 165°). Das Phenylhydrazon des Phenylmethyltriketons schmilzt nach F. Sachs und A. Röhmer bei 167°. [2])

In einer anderen Probe der mit Alkohol versetzten, wässerigen Lösung fiel nach Zugabe von Natriumacetat und Semicarbazidhydrochlorid unter Eiskühlung ein hellgelber, krystallinischer Niederschlag, der nach einmaligem Umkrystallisieren hellgelbe, verfilzte Nadeln bildete, die bei 190° schmolzen. Diese Eigenschaften stimmen mit denen des von Sachs und Röhmer[3]) dargestellten Semicarbazons des Phenylmethyltriketons überein.

13. Formylphenylessigester.

I. α-Ester.

Die ölige α-Form wurde nach der Vorschrift von W. Wislicenus[4]) gewonnen, über das Kupfersalz gereinigt und in Portionen von 10 g im Vakuum fraktioniert (Sdp. 129—131° bei 11 mm).

---

[1]) F. Sachs und A. Röhmer, B **35** 3316 (1902), geben 54—58° als Smp. an.

[2]) l. c. S. 3317.

[3]) l. c. S. 3316.

[4]) A **291** 164 (1896).

1 g dieses ganz frisch destillierten Präparates[1]) war nach 2½ Stunden in Tetrachlorkohlenstoff[2]) mit Ozon gesättigt und lieferte nach der üblichen Aufarbeitung ein farbloses Ozonid. Nach zwölfstündigem Stehen mit Wasser blieb in fast gleicher Menge wie der des angewandten Ausgangsmaterials ein farbloses Öl zurück, welches nach dem Abtrennen und Trocknen im Vakuumexsikkator im Kapillarrohr den Siedepunkt ca. 250° besaß, keine Eisenchloridreaktion zeigte und unlöslich in Soda war. Benzoylameisensäureester siedet nach L. Claisen[3]) bei 256—257°.

Aus dem Fehlen der Eisenchloridreaktion erkennt man, daß aller Formylphenylessigester vom Ozon gespalten worden ist. Es erscheint dies zunächst etwas auffällig, da K. H. Meyer[4]) nur 76% titrierbares Enol im α-Ester gefunden hat. Eine so weit gehende Nachenolisation ist aber unter den Versuchsbedingungen nicht gut möglich. Die Tatsache erfährt aber vielleicht dadurch eine Erklärung, wenn man beachtet, daß die beiden Präparate verschiedenen Ursprungs waren. K. H. Meyer hat seinen α-Ester durch dreistündiges Erhitzen von γ-Ester im Wasserbad erhalten, während der hier verwendete ganz frisch destilliert war. Bekanntlich wird aber bei den meisten tautomeren Stoffen der Enolgehalt durch diese Operation beträchtlich erhöht.

Das Öl konnte in alkoholischer Lösung unter starker Kühlung durch Phenylhydrazinacetat in ein gelbes Phenylhydrazon übergeführt werden, welches bereits roh bei 94° schmolz und aus verdünntem Alkohol in langen, verfilzten Nadeln vom gleichen Schmelzpunkt krystallisierte. In konzentrierter Schwefelsäure lösten sie sich orangefarben auf. Ein Tropfen Eisenchlorid verursachte dann intensive Grünfärbung.

---

[1]) Sicher frei von β-Ester; vergl. hierzu A. Michael, A **391** 256 (1912).

[2]) Er bleibt nach Michael und Fuller, A **391** 277 (1912) darin unverändert.

[3]) B **12** 629 (1879).

[4]) B **45** 2863 (1912).

0,2000 g Substanz lieferten 19,4 ccm N bei 19,5° und 734 mm
Gefunden: 10,67% N; Berechnet: 10,45% N

für das Phenylhydrazon des Benzoylameisensäureesters, welches noch nicht bekannt ist.

Die vom Öl abfiltrierte, wässerige Lösung reagierte stark sauer, reduzierte ammoniakalische Silberlösung erst in der Wärme, Fehlings Lösung dagegen auch heiß nicht und rötete fuchsinschwefelige Säure nicht. Sie verhält sich darin genau wie eine verdünnte Ameisensäurelösung. Essigsaures Phenylhydrazin bewirkte nur eine schwache, weiße Trübung, die ohne Zweifel durch etwas in Lösung gegangenes Öl hervorgerufen worden ist. Phenylglyoxal konnte nicht aufgefunden werden. Wäre es zugegen gewesen, so hätte die wässerige Flüssigkeit mindestens fuchsinschwefelige Säure röten müssen,[1]) auch wenn es nicht möglich gewesen wäre, dasselbe als Osazon zu fassen.

Eine bei der Zersetzung des Ozonides auftretende, geringe Menge Kohlendioxyd ist auf den Zerfall von Perameisensäure[2]) zurückzuführen, die während der Ozonbehandlung entstanden ist und sich zwar bei —20°, aber nicht bei Zimmertemperatur hält. Sie spaltet sich in Wasser und Kohlensäure, welche mit der in Kapitel II beschriebenen Apparatur nachgewiesen werden konnte.

II. γ-Ester.

Die feste γ-Form wurde aus dem oben geschilderten, reinen α-Isomeren hergestellt, indem dieses durch Schütteln in etwas mehr als der berechneten Menge 2%-iger Natronlauge gelöst und diese Lösung sofort nach der Vorschrift von Wislicenus[3]) in sehr stark gekühlte, überschüssige 25%-ige Schwe-

---

[1]) v. Pechmann, B **20** 2905 (1887).

[2]) Vergl. J. d'Ans und W. Frey, B **45** 1851 (1912); sie ist durch Überozonisation gebildet worden.

[3]) A **389** 273 (1912).

felsäure einturbiniert wurde. Man erhielt ein rein weißes Pulver vom Schmelzpunkt 102°.

1 g dieses gesiebten Enols wurde in Tetrachlorkohlenstoff suspendiert, in welchem es in der Kälte sehr schwer löslich ist, und 5 Stunden lang Ozon darauf zur Einwirkung gebracht. Die erhaltene, klare Lösung lieferte nach der entsprechenden Aufarbeitung wie beim α-Ester dieselben Spaltprodukte wie dort. Das in ebenso reichlicher Menge entstandene Öl besaß dieselben Eigenschaften. Das in gleicher Weise daraus dargestellte Phenylhydrazon schmolz ebenfalls bei 94° und gab mit dem analogen Produkt aus α-Ester keine Smp-Depression. Außerdem zeigte es die charakteristische, grüne Eisenchloridreaktion in konzentrierter schwefelsaurer Lösung. Eine N-Analyse stimmte auf das Benzoylameisensäureesterphenylhydrazon.

0,2000 g Substanz liefeten 18,5 ccm N bei 16° und 744 mm
Gefunden: 10,50% N; Berechnet: 10,45% N.

Ebensowenig unterschied sich die wässerige Lösung von der durch Spaltung des α-Enols entstandenen. Sehr wesentlich ist, daß auch mit ihr nicht die geringste Rötung der fuchsinschwefeligen Säure auftrat, was Anwesenheit von Phenylglyoxal, selbst in Spuren, ausschließt.

Um zu versuchen, ob Tetrachlorkohlenstoff auf γ-Ester umwandelnd wirkt, wurde etwas davon mit Tetrachlorkohlenstoff zwei Tage bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Fast alles war unverändert geblieben.[1]) Nach dem Abfiltrieren und Abdunsten im Vakuumexsikkator erhielt man sehr wenig feiner Krystalle, die auf Ton abgepreßt, bei ca. 80° schmolzen und keine Eisenchloridreaktion zeigten. Wie sich durch Mischprobe herausstellte, sind sie identisch mit dem β-Ester, der aus altem α-Ester auskrystallisiert. Er zeigt nach dem Abpressen auf Ton und vorsichtigem „Decken" mit Benzol keine Eisenchloridreaktion und den Schmelzpunkt ca. 80°.[2])

[1]) Vergl. hierzu Michael und Fuller A **391** 294 (1912). Außerdem spricht auch die Tatsache, daß W. Wislicenus A **389** 277 (1912) ihn aus Chloroform umkrystallisieren konnte, gegen eine Umlagerung.

[2]) W. Wislicenus, A **389** 268 (1912).

III. β-Ester.

1 g des auf eben angedeutete Weise gewonnenen β Esters wurde in Tetrachlorkohlenstoff, worin er sich nur teilweise löst, 2½ Stunden mit Ozon beladen. Nachdem etwas unveränderter Ester (Smp. 80°) abgetrennt worden war, führte die übliche Aufarbeitung zu den gleichen Spaltstücken, wie sie α- und γ-Form geliefert hatten. Sowohl am Öl, wie an der Flüssigkeit konnte nicht der geringste Unterschied konstatiert werden. Das Phenylhydrazon wurde durch Schmelzpunkt, Mischprobe und Farbreaktion identifiziert. Phenylglyoxal fehlte auch diesmal.

14. Diacetbernsteinsäureester.

I. α_1-Ester.

2,00 g des durch 40-stündiges Erhitzen von β-Ester im Wasserbad erhaltenen Öls, welches von jenem und gebildetem α_3-Ester durch Ausfrieren befreit worden war, in Kältemischung nicht erstarrte und eine braune Eisenchloridreaktion zeigte,[1]) wurde 3½ Stunden in Tetrachlorkohlenstoff ozonisiert. Die gelbliche Lösung hinterließ nach dem Vertreiben desselben ein schwach gelbes Ozonid, das beim Schütteln mit Wasser schon nach einer Stunde weiße Krystalle abschied, die sich über Nacht bedeutend vermehrten. Sie stellten nach dem Absaugen, Auswaschen und Trocknen im Vakuumexsikkator 1,25 g β-Ester vom Schmelzpunkt 79—85° dar. Am nächsten Tage war der letztere auf 88° gestiegen.

Die wässerige Lösung, auf 100 ccm aufgefüllt, reagierte sehr sauer, rötete fuchsinschwefelige Säure langsam aber stark, reduzierte ammoniakalische Silberlösung in der Kälte sofort, Fehlings Lösung in der Wärme, färbte Eisenchlorid rot, was aber infolge Reduktion zu Ferrosalz bald verblaßte, und enthielt Oxalsäure.

---

[1]) L. Knorr, A **306** 370 (1899).

Aus einem Teil der Lösung konnte auf Zusatz von Alkohol und alkoholischem Phenylhydrazin unter starker Kühlung ein silberglänzender, krystallinischer Niederschlag gefällt werden, der roh bei 168° unter Zersetzung schmolz und diesen Schmelzpunkt auch nach dem Umkrystallisieren beibehielt. Er zeigte die Osotetrazonprobe und stellte das Osazon des Diketobuttersäureesters dar, denn er gab mit demjenigen aus Benzoylacetessigester (s. o.) keine Depression.

Die alkoholische Mutterlauge lieferte beim Verdünnen mit Wasser reichlich das Monophenylhydrazon des Diketobuttersäureesters (Smp. 102°). Es glich im Aussehen und Verhalten dem aus Benzoylacetessigesters (s. o.) vollkommen.

Das Auftreten von Oxalsäure und Diketobuttersäureester erscheint zunächst etwas befremdlich. Es sind die durch Ozonbehandlung erhältlichen Spaltstücke des Oxalacetessigesters, welcher eigentlich aus Diacetbernsteinsäureester-Halbenol zu erwarten ist. Ihr Entstehen kann man sich folgendermaßen erklären. In der Tetrachlorkohlenstofflösung befindet sich höchstens 0.75 g Halbenol, was sich daraus ergibt, daß 1,25 g Ausgangsmaterial als Keton zurückgewonnen wurden. Diese 0,75 g Halbenol bedürfen aber zur Absättigung nur ca. 0,14 g Ozon. Da dieses aber $3^1/_2$ Stunden lang darauf zur Einwirkung gekommen ist und pro Stunde ca. 0,2 g in 1,3 l erzeugt wurden, so ist die Anlagerung nach einer Stunde zu Ende gewesen, und die übrige Zeit war das Ozonid dem freien Ozon ausgesetzt. Nach Harries[1]) erfahren aber die Ozonide einen spontanen Zerfall bei Gegenwart von viel überschüssigem Ozon. Das Halbenolozonid erleidet also auf diese Weise noch während der Ozonbehandlung eine Spaltung in Essigsäure bezw. Peressigsäure[2]) und Oxalacetessigester. Letzterer wird aber, da er nur als Enol beständig ist und daher sofort nach der Oxalgruppe enolisiert,[3]) der Ozonbehandlung anheimfallen. Sein Ozonid liefert beim Zersetzen mit Wasser Oxalsäure, Alkohol

[1]) A **343** 321 (1905).

[2]) Vergl. J. d'Ans und W. Frey, B **45** 1849 (1912).

[3]) Dies ist nicht etwa der üblichen Nachenolisation gleich.

und Diketobuttersäureester,[1]) welche im obigen nachgewiesen worden sind.

Der Diketobernsteinsäureester, das eine Spaltprodukt des Doppelenols, konnte nicht gefaßt werden. Wäre er in geringer Menge zugegen gewesen, so hätten seine Reaktionen eventuell durch den Diketobuttersäureester verdeckt werden können. Durch quantitative Bestimmung der gebildeten Oxalsäure mußte sich aber feststellen lassen, ob die vorhanden gewesenen 0,75 g enolisierten Esters (s. o.) nur Halbenol waren oder auch merkliche Mengen Doppelenol enthalten haben.

Aus 25 ccm der auf 100 ccm aufgefüllten, wässerigen Lösung, die mit Ammoniak fast neutralisiert worden waren, wurde die Oxalsäure in der Hitze mit Chlorcalcium gefällt. Hierzu sei bemerkt, daß der in Lösung befindliche Diketobuttersäureester weder Oxalsäure bildet, noch solche vortäuscht, wovon man sich an einem Präparat aus Benzoylacetessigester, das in gleicher Weise behandelt wurde, überzeugt hatte. Das nach dem Erkalten und Absitzen abfiltrierte Oxalat lieferte nach dem Glühen 0,0400 g Oxyd, woraus sich für die gesamte, wässerige Lösung ein Gehalt von 0,2571 g Oxalsäure berechnen läßt. Die 0,75 g umgesetzten α_1-Esters fordern unter der Voraussetzung, daß sie lediglich Halbenol repräsentieren, 0,2616 g Oxalsäure, was in Anbetracht der immerhin nicht geringen Versuchsfehlermöglichkeit mit dem Befund sehr gut übereinstimmt und daher Gegenwart von merklichen Mengen Doppelenols ausschließt.

Die weiter oben zur Erklärung des Auftretens von Oxalsäure und Diketobuttersäureester angenommene Überozonisation läßt sich übrigens auch experimentell bestätigen. Das Halbenolozonid soll also bereits während der Ozonbehandlung in Essigsäure, bezw. Peressigsäure und Oxalacetessigester zerfallen. Demnach sind die beiden ersten schon vor dem Vertreiben des Lösungsmittels vorhanden. Da sie leicht flüchtig sind, besonders in wasserfreiem Zustande, wie es ja hier der

---

[1]) Es ist die ganz analoge Spaltung wie beim Benzoylacetessigester.

Fall ist, so werden sie beim Abblasen des Tetrachlorkohlenstoffs durch dessen Dampf fortgerissen werden. Dies geschieht sogar quantitativ, wenn z. B. in der bei der Isolierung der Ozonide geschilderten Weise auf 15 ccm Tetrachlorkohlenstoff, die 0,15 g Eisessig enthalten, ein lebhafter Luftstrom geblasen wird. Nach dem Verschwinden des Lösungsmittels besaß das zum Ausspülen des Gefäßes benutzte Wasser keine saure Reaktion. Im obigen Falle hätte also die nach der Zersetzung des Ozonides entstandene, wässerige Lösung nur noch die Oxalsäure neben Diketobuttersäureester enthalten dürfen oder höchstens wenig von der Essigsäure.

Zu diesem Zwecke wurden 10 ccm der Lösung mit $\frac{N}{10}$-Barytlösung titriert. Zur Neutralisation waren 5,75 ccm erforderlich. Der gewichtsanalytischen Bestimmung der Oxalsäure zufolge sind in den 10 ccm 0,0257 g derselben enthalten gewesen, die zu ihrer Neutralisation 5,71 ccm $\frac{N}{10}$-Barytlösung verlangen. Es können also nur Spuren von Essigsäure zurückgeblieben sein. Ein Entweichen derselben während der Spaltung des Ozonides mit Wasser ist deshalb ausgeschlossen, weil diese in der Kälte erfolgt. Es besteht keine andere Möglichkeit für das Verschwinden der Essigsäure als die eben angedeutete. Man erkennt daraus die Berechtigung der Annahme einer Überozonisation zur Erklärung des etwas ungewöhnlichen Verlaufs der Ozonspaltung beim Diacetbernsteinsäureester.

Da sich nach obigem herausstellte, daß der α_1-Ester zu etwas mehr als ein Drittel seiner Menge Ozon addiert, war es von Interesse, mittels der indirekten Bromtitrationsmethode von K. H. Meyer seinen Enolgehalt zu ermitteln.

I.) 0,2070g brauchten bei —15° 1,3 ccm $\frac{N}{10}$ Thiosulfat = 8% Halbenol
II.) 0,2110g „ „ 0° 1,3 „ „ „ = 7,9% „
III.) 0,2050g „ „ +15° 1,25 „ „ „ = 7,9% „

Zu I.) wurde ein 24 Stunden altes Präparat mit violetter, zu II.) und III.) frisch hergestellte mit brauner Eisenchlorid-Reaktion verwendet.

Aus diesen Werten ergibt sich ein Enolgehalt von ca. 8%; auf Halbenol bezogen. Dies erscheint in Bezug auf das Resultat

der Ozonmethode sehr niedrig. Man könnte zunächst an eine beträchtliche Nachenolisation denken, da die Behandlung mit Ozon längere Zeit dauert. Dies kann aber nicht der Grund der Differenz sein, denn sowohl β-Ester, als auch α_3-Ester (s. u.) wandeln sich, sogar bei Gegenwart von Essigsäure, auch bei mehrstündiger Ozoneinwirkung in Tetrachlorkohlenstoff bei —20° auch nicht spurenweise in Enol um, was durch mehrere Versuche belegt wurde. Der α_1-Ester muß also von vorn herein mehr Enol enthalten haben, als sich durch Titration mit Brom finden läßt. Man kommt daher zu dem Schluß, daß er zum Teil aus einem dem Halbenol verwandten Stoffe besteht, der nicht mit Brom reagiert; wenigstens nicht unter den Bedingungen der indirekten Titriermethode.

Die starke Rötung der fuchsinschwefeligen Säure, welche nicht von Diketobuttersäureester verursacht wurde, wovon man sich an einem Präparat aus Benzoylacetessigester überzeugte, konnte nur von Formaldehyd herrühren. Eine andere Erklärung erschien zu unnatürlich. Um seine Menge annähernd zu bestimmen, wurden 5 ccm der wässerigen Lösung und 5 ccm einer Formaldehydlösung, die 0,014 g in 100 ccm enthielt, mit 10 ccm fuchsinschwefeliger Säure und 10 ccm Wasser eine Stunde lang stehen gelassen und dann kolorimetrisch verglichen. Die Vergleichsflüssigkeit mußte 40-fach verdünnt werden. Daraus ergibt sich eine Menge von ca. 0,00035 g Formaldehyd insgesamt. Seine Gegenwart würde eine Enolisation eines Methylwasserstoffatoms des Acetyls andeuten.

$$CH_3 \cdot CO - \longrightarrow CH_2 = C(OH) - \xrightarrow[H_2O]{O_3} CH_2O + OC(OH) - + H_2O_2$$

Da er aber nur in Spuren auftritt, darf man wohl über eine solche hinwegsehen.

II. α_3-Ester.

Der α_3-Ester, aus der zur Darstellung des α_1-Esters dienenden Schmelze des β-Esters durch fraktionierte Krystallisation

gewonnen[1]) und aus Ligroin bei tiefer Temperatur umkrystallisiert, schmolz bei 32° und gab keine Eisenchloridreaktion. Er addiert kein Brom. 0,2 ccm einer absolut-alkoholischen ca. $\frac{N}{10}$-Bromlösung färben seine absolut-alkoholische Lösung dauernd gelb. Als man ca. 1 g in Tetrachlorkohlenstoff mit Ozon belud, trat sogleich nach Beginn des Versuchs starker Ozongeruch auf. Dies führte zu der Vermutung, daß keine Addition stattfand. Trotzdem wurde die Behandlung erst nach $1^1/_2$ Stunden abgebrochen. Die farblose Lösung hinterließ nach dem Vertreiben des Tetrachlorkohlenstoffs eine dünne Schicht eisblumenartiger Krystalle, die für sich und in Mischung mit dem α_3-Ester bei 32° schmolzen und keine Eisenchloridreaktion zeigten. Nachdem sie über Nacht mit destilliertem Wasser gestanden hatten, waren sie in eine feinkrystallinische Suspension übergegangen. Das jetzige Produkt schmolz bei 86°, gab mit β-Ester zusammen keine Depression und färbte Eisenchlorid nicht. Die wässerige Flüssigkeit reagierte neutral, rötete fuchsinschwefelige Säure nicht und besaß keine Aldehydeigenschaften. In ihr vermochte man neben einer Spur β-Ester (Smp. 85°) nichts zu finden. Aus allem folgt, daß der α_3-Ester völlig intakt geblieben ist, was sich nur mit seiner Ketonnatur vereinbaren läßt.

Die Umwandlung der α_3-Form in das β-Isomere in Berührung mit Wasser ist nicht etwa nur dem mit Ozon behandelten α_2-Ester eigen, sondern vollzieht sich auch mit gewöhnlichem beim Schütteln mit destilliertem Wasser in ein paar Stunden. Man erhält reines Keton vom Schmelzpunkt 88°.

III. α_4-Ester.

Der α_4-Ester wurde aus dem Natriumsalz des Diacetbernsteinsäureesters gewonnen. Eine wässerige Lösung des letzteren, durch Schütteln von β-Ester mit der $1^1/_2$-fachen Menge 20%-iger Natronlauge hergestellt, wurde in kleinen Portionen in eisgekühlte 20%-ige Schwefelsäure eingetragen und jedes

[1]) L. Knorr, A **306** 365 f (1899).

Mal sofort ausgeäthert; dann wurde mit Wasser gewaschen, getrocknet und erst in mäßig warmem Bade und zuletzt im Vakuumexsikkator eingedunstet.[1]) Das erhaltene Öl ist stets sofort verarbeitet und unmittelbar vor jedem Versuch neu dargestellt worden, da es nach ein paar Stunden teilweise zu Keton erstarrt. Es zeigt ganz frisch eine braune Eisenchloridreaktion, etwas älter dagegen eine violette.

2 g lieferten nach dreistündiger Ozonbehandlung in Tetrachlorkohlenstoff bei der üblichen Aufarbeitung der gelben Ozonidlösung eine saure, wässerige Flüssigkeit von gleichen Eigenschaften wie die aus α_1-Ester durch Ozonidzersetzung entstandene und daneben ein fast farbloses Öl.

Nach dem Abtrennen des Öles wurde die Lösung zunächst mit Alkohol und dann unter starker Kühlung mit Phenylhydrazinchlorhydrat- und viel Natriumacetatlösung versetzt und die reichliche hellgelbe Krystallabscheidung abgesaugt und mit kaltem Alkohol verrührt. Ein Teil ging mit brauner Farbe in Lösung, während silberglänzende Blättchen zurückblieben, die roh und nach dem Umkrystallisieren aus viel heißem Alkohol scharf bei 168° unter Zersetzung schmolzen, die Osotetrazonreaktion zeigten und mit dem gleich hoch schmelzenden Produkt aus Benzoylacetessigester keine Depression ergaben: Es lag das Osazon des Diketobuttersäureesters vor, was auch die folgende N-Bestimmung bestätigte.

0,0848 g Substanz lieferten 12,6 ccm N bei 16° und 757 mm

Gefunden: 17,17% N; Berechnet: 17,28%

Aus der alkoholischen Mutterlauge konnte zum Überfluß noch durch wiederholtes, unvollständiges Umfällen aus Alkohol mit Wasser das Monophenylhydrazon des Diketobuttersäureesters als eine gelbe, feinkrystallinische Substanz vom Schmelzpunkt 102—103° erhalten werden. Sie glich der aus den Spaltprodukten des Benzoylacetessigesters isolierten vollkommen und zeigte auch keine Schmelzerniedrigung in Mischung damit.

---

[1]) Genaue Vorschrft: L. Knorr, A **306** 363 (1899); dort als α_1-Ester bezeichnet. Wegen der Benennung α_4-Ester vergl. Knorr und Hörlein, B **37** 3490 (1904).

Das bei zwölfstündiger Ozonidzersetzung zurückbleibende, fast farblose Öl (s. o.), das in Kältemischung nicht erstarrte, zeigte in Alkohol eine starke, rote Eisenchloridreaktion, färbte fuchsinschwefelige Säure nicht, löste sich spielend in Soda und gab beim Kochen der Lösung und nachherigem Ansäuern mit Essigsäure keine Oxalatfällung. Mit Phenylhydrazinacetat fielen in alkoholischer Lösung in der Kälte wenig perlmutterglänzende Blättchen, die nach dem Auswaschen mit Alkohol bei 194° schmolzen. Eine Identifizierung scheiterte an ihrer geringen Menge. Zusatz von Wasser schied aus der Lösung, der sie entstammten, ein bald erstarrendes Öl ab. Die daraus entstandene, weiße, pulverige Substanz schmolz nach dem Auskochen mit Alkohol, in dem sie schwer löslich war, bei 184°. Ein aus β-Diacetbernsteinsäureester und Phenylhydrazinacetat auf gleiche Weise erhältliches Produkt,[1]) das sich in Aussehen und Verhalten nicht von jenem unterschied, verursachte keine Depression.

Das bei der Ozonidzersetzung zurückgebliebene Öl dürfte infolgedessen zum wesentlichen Teile aus unverändertem Diacetbernsteinsäureester bestehen. Folgende Tatsache macht dies noch wahrscheinlicher.

Das gleiche Öl, aus einem anderen Versuch stammend, wurde nach sorgfältigem Trocknen im Vakuumexsikkator abermals einer $1^1/_2$-stündigen Ozonbehandlung unterworfen. Es verhielt sich dann genau wie der obige α_4-Ester. Die Spaltprodukte[2]) waren ebenfalls Oxalsäure, die als Oxalat nachgewiesen wurde, und Diketobuttersäureester, der an der gelben Farbe der Tetrachlorkohlenstofflösung und an den silberglänzenden Blättchen seines Osazons ohne weiteres zu erkennen war. Außerdem wurde der größte Teil des Öls ungespalten zurückgewonnen. Dieses Resultat kann wohl nur so gedeutet werden, daß das Ausgangsmaterial noch Diacetbernsteinsäureester enthalten hat, der bei dem langen Stehen in flüssigem Zustande wieder etwas Halbenol gebildet hat. Wodurch der Ölcharakter

---

[1]) L. Knorr, B **17** 2058 (1884).

[2]) Natürlich in viel geringerer Menge.

des Produktes bedingt ist, läßt sich nicht mit Sicherheit sagen, doch geht man kaum fehl, wenn man Acetonylaceton als Ursache desselben ansieht, dessen Gegenwart bei der Art der Darstellung über das wässerige Natriumsalz unvermeidlich ist.

Genaueres konnte über die Natur des Öles nicht festgestellt werden. Es sei aber bemerkt, daß solche Öle bei der Ozonbehandlung aller derjenigen Diacetbernsteinsäureester-Enole als unspaltbarer Rückstand erhalten wurden, welche aus den Natriumsalzen gewonnen worden sind. Die auf anderem Wege hergestellten Enole liefern entsprechend stets reinen β-Ester. Man gelangt nach allem zu der Ansicht, daß diese Öle nur durch Verseifungsprodukte verunreinigte β-Ester sind.[1])

Da der aus dem Doppelenol durch Ozonidzersetzung zu erwartende Diketobernsteinstäureester nicht nachzuweisen war und die gefaßten Substanzen lediglich die Spaltstücke des Halbenols repräsentieren, muß man den α_4-Ester für ein Gemisch von Halbenol und Keton ansehen. Doch es schien ratsam, die Abwesenheit von Doppelenol gerade bei diesem Ester aus dem Dinatriumsalz doch noch etwas mehr zu sichern.

Zu dem Zwecke wurden 2,00 g frisch dargestelltes Enol 5 Stunden lang wie vorher ozonisiert. In der gelben Tetrachlorkohlenstofflösung konnte deutlich eine ölige Abscheidung wahrgenommen werden, wie sie für die Ozonide der Oxalylacylmethane charakteristisch ist, da sie in Perchlormethan unlöslich sind. Nach der Aufarbeitung des Ozonids wurde das erhaltene Öl abfiltriert, mit Äther aufgenommen und im Vakuumexsikkator eingedunstet und getrocknet. Es waren 0,50 g, die im Vakkum bei 100° nicht flüchtig sind. Daraus geht zunächst hervor, daß nur 1,50 g α_4-Ester durch Ozon gespalten worden sind.

Die wässerige Flüssigkeit wurde auf 100 ccm aufgefüllt. Um nun die darin enthaltene Oxalsäure exakt als solche zu identifizieren, wurde sie aus einer beliebigen Menge der obigen Lösung kalt als Oxalat gefällt, dieses auf einem Goochtiegel gesammelt, mit Alkohol und Äther gewaschen, bei 110° ge-

[1]) Vergl. hierzu L. Knorr und Hörlein, B **37** 3493 (1904).

trocknet und gewogen. Nach kurzem Glühen wurde das gebildete Karbonat in Salzsäure gelöst, das Calcium als Oxalat heiß gefällt und im Platintiegel bis zur Gewichtskonstanz geglüht.

Aus 0,1250 g Oxalat wurden 0,0540 g Oxyd erhalten;
berechnet: 0,0547 g Oxyd aus 0,1250 g Oxalat.

Der Befund stimmt gut mit der Theorie überein, und damit ist die Oxalsäure identifiziert. Daß sie nicht von Diketobuttersäureester gebildet oder vorgetäuscht wird, wurde bereits beim α_1-Ester erwähnt.

Zwecks Bestimmung des Gesamtgehaltes an Oxalsäure wurde sie aus 17 ccm obiger Lösung heiß gefällt. Das erhaltene Oxalat ging beim Glühen in 0,0550 g Oxyd über, woraus sich für sämtliche 100 ccm der wässerigen Zersetzungsflüssigkeit 0,5082 g Oxalsäure berechnen, während die gespaltenen 1,50 g α_4-Ester unter der Voraussetzung, daß sie nur aus Halbenol beständen, 0,5233 g Oxalsäure liefern würden. Die geringe Differenz dürfte wohl viel eher auf Versuchsfehler zurückzuführen sein, als daß man daraus eine Anwesenheit von Doppelenol ableiten könnte.

Natürlich ist auch beim α_4-Ester der Mechanismus der Ozonspaltung der gleiche wie beim α_1-Ester, weshalb er hier nicht näher erörtert zu werden braucht. Er beruht ebenfalls auf Überozonisation. Während sich aber bei dem letzteren die gesamte Essigsäure bezw. Acetpersäure beim Vertreiben des Lösungsmittels verflüchtigt hatte, läßt sich in dem vorliegenden Falle wegen der bedeutend größeren Menge ein Teil derselben noch nachweisen.

10 ccm der auf 100 ccm aufgefüllten Flüssigkeit brauchten zur Neutralisation 15,62 ccm $\frac{n}{10}$-Barytlösung. Diese 10 ccm enthielten aber gemäß der oben beschriebenen, gewichtsanalytischen Bestimmung der Oxalsäure 0,05088 g davon, welche 11,29 ccm $\frac{n}{10}$-Barytwasser zur Neutralisation erfordern. Die mehr angewandten 4,33 ccm sind ohne Zweifel auf Rechnung noch vorhandener Essigsäure zu setzen.

Die starke Rötung der wässerigen Lösung durch fuchsinschwefelige Säure dürfte wohl auch hier wie beim α_1-Ester durch Formaldehyd verursacht worden sein. Eine mit derselben Vergleichslösung und unter gleichen Bedingungen wie dort ausgeführte colorimetrische Bestimmung deutete 0,00045 g an, also etwas mehr als beim α_1-Ester, was der zu einem höheren Prozentsatz verlaufenen Spaltung der α_4-Esters entspricht. Diese winzige Menge kann aber wohl unbeschadet vernachlässigt werden.

Als Resultat der Untersuchung des α_4-Esters mittels Ozons hat sich also ergeben, daß er zu 75% aus Halbenol und zu 25% aus Keton besteht.

Die indirekte Titration mit Brom nach K. H. Meyer führt aber zu einem anderen Mengenverhältnis zwischen diesen beiden Isomeren.

I.) 0,2375 g brauchten bei —15° 4,9 ccm $\frac{n}{10}$ Thiosulfat = 26,6% Halbenol
II.) 0,2295 g „ „ 0° 4,3 „ „ „ = 24,2% „
III.) 0,2290 g „ „ +15° 4,5 „ „ „ = 25,3% „

Zu I.) wurde ein 12 Stunden alter Ester mit violetter, zu II.) und III.) frisch dargestellter mit brauner Eisenchloridreaktion verwendet.

Entsprechend den Schlußfolgerungen beim α_1-Ester muß man auch im vorliegenden Falle Gegenwart eines gegen Brom indifferenten Enoles vermuten, das bei der Ozonspaltung Oxalsäure und Diketobuttersäureester liefert.

IV. Sogenanntes Doppelenol. (Sm 45°.)

Die genauen Vorschriften zur Darstellung entnahm man der Dissertation Hager (1910) Jena. Das staubtrockene Dinatriumsalz des Diacetbernsteinsäureesters (aus β-Ester in absolutem Alkohol mit alkoholischem Natriumäthylat) wurde in kleinen Portionen in mit Äther überschichtete, durch Eisstückchen gekühlte 25%-ige Schwefelsäure eingetragen und jedes Mal sofort durchgeschüttelt. Nach dem Trocknen des Äthers

mit Natriumsulfat und seinem Abdunsten im Vakuumexsikkator hinterblieb die Substanz in kleinen Drusen vom Schmelzpunkt 45—46°. Sie ließ sich unverändert aus Hexan durch Lösen bei Zimmertemperatur und Abkühlen in Kältemischung umkrystallisieren und zeigte die verlangte, violette Eisenchloridreaktion.

1,50 g des Esters wurden $2^1/_2$ Stunden lang wie üblich mit Ozon behandelt. Sehr bald trat überschüssiges Ozon auf. Dieser Umstand war bereits überraschend. Die Tetrachlorkohlenstofflösung war fast farblos. Wäre die Substanz reines Doppelenol, so hätte sie von Diketobernsteinsäureester, von dem etwas durch geringe Überozonisation entstanden sein müßte, orangefarben sein müssen, wie dies bei den Triacylmethanen der Fall war. Nachdem so an der Natur des Esters schon Zweifel aufgetaucht waren, wurden diese bald bei der Spaltung des Ozonids als berechtigt erkannt. Dieses lieferte nach der Zersetzung mit 50 ccm Wasser eine saure Lösung, welche reduzierend wirkte, fuchsinschwefelige Säure nicht rötete und Oxalsäure enthielt. Mit alkoholischem Phenylhydrazinacetat fielen in sofortiger Reinheit silberglänzende Blättchen vom Schmelzpunkt 168°, in denen das Osazon des Diketobuttersäureesters erkannt wurde. Im Filtrat war nur sein Monophenylhydrazon (Smp. 102°) in geringer Menge nachzuweisen. Vom erwarteten Diketobernsteinsäureester war keine Spur zu finden.

Neben den oben genannten Spaltstücken waren nur ca. 0,8 g Öl zurückgeblieben, welches keine Oxalsäurereaktion gab, Eisenchlorid rot färbte und sich leicht in Soda löste. Mittels Phenylhydrazinacetats ließ sich in alkoholischer Lösung nur das Bisphenylhydrazon des Diacetbernsteinsäureesters isolieren, das durch Schmelzpunkt und Mischprobe identifiziert wurde. Im übrigen gilt für das Öl dasselbe, was bei dem aus α_4-Ester erhaltenen gesagt wurde.

Die quantitative Bestimmung der gebildeten Oxalsäure, in 25 ccm der wässerigen Zersetzungsflüssigkeit unternommen, führte zu 0,026 g Calciumoxyd, woraus sich insgesamt 0,0836 g

Oxalsäure berechnen. Dies bedeutet ein Vorhandensein von 17—18% Halbenol, während die mit Hilfe der indirekten Brom-titrationsmethode ermittelten Werte des Enolgehaltes, wieder ganz erheblich davon abweichen.

I.) 0,2510g brauchten bei 0° 0,8ccm $\frac{n}{10}$ Thiosulfat = 4,1 % Halbenol
II.) 0,1155g „ „ 0° 0,3 „ „ „ = 3,35% „
III.) 0,1243g „ „ 15° 0,35„ „ „ = 3,63% „

Diese Versuche sind mit dem Rohprodukt angestellt worden. Eine frisch aus Hexan umkrystallisierte Probe ergab einen noch niedrigeren Wert.

0,1048 g brauchten bei 15° 0,15 ccm $\frac{n}{10}$-Thiosulfat = 1,84% Halbenol.

Diese Resultate schließen Doppelenol aus. Die Substanz besitzt ganz entschieden nicht die ihr von Knorr zuerteilte Struktur eines reinen Doppelenols.

Kapitel II.

Nachweis von Kohlendioxyd als Zerfallsprodukt von Enolozoniden und seine Ursache.

Für den Nachweis der durch Zersetzung von Ozoniden entstehenden Kohlensäure kam nur ihre gewichtsanalytische Bestimmung in Frage, da wegen der geringen Mengen und der Möglichkeit des Auftretens von Sauerstoff an eine volumetrische Messung nicht zu denken war. Als Absorptionsmittel war nur 30—40%-ige Kalilauge brauchbar, da Natronkalk Ozon unter Bildung von rotem Natriumtetroxyd[1]) aufnimmt. Starke Kalilauge tut dies zwar auch unter intensiver Gelbfärbung, aber nur, solange freies Ozon vorhanden ist. Andernfalls zersetzt sich das Tetroxyd sehr bald wieder, sodaß keine Gewichtszunahme zu konstatieren ist. Die Verwendung von Kalilauge als Absorptionsmittel machte nun wieder ein Lösungsmittel nötig, was gegen sie und Ozon absolut beständig war, weil doch natürlich sein Dampf mit dem Gasstrom fortgerissen würde und mit jener in Berührung kam. Diese Anforderung erfüllte in hohem Grade reiner Tetrachlorkohlenstoff, wie er oben[2]) näher beschrieben ist. Man konnte bei diesen Versuchen auch das Lösungsmittel nicht verdrängen und die Ozonide isolieren, weil doch selbstverständlich die ganze Operation von Anfang bis Ende in kohlensäurefreier Atmosphäre vorgenommen werden

[1]) A. Beyer und V. Villiger, B **35** 3038 (1902); W. Manchot und W. Kampschulte, B **40** 4984 (1907); W. Traube, B **45** 2201 (1912).

[2]) Seite 38.

mußte, um nicht Trugschlüsse zu veranlassen. Daher war man gezwungen, die Spaltung der Ozonide in ihrer Tetrachlorkohlenstofflösung zu bewerkstelligen. Aus allem ergab sich, daß Ozonbehandlung und Zersetzung in einem geschlossenen Apparat ausgeführt werden mußten. Alle dazu benötigten Agentien mußten kohlensäurefrei sein und unter Ausschluß von Kohlensäure hineingebracht werden. Waren diese Bedingungen sämtlich erfüllt, so konnte das durch Gewichtszunahmen des Absorptionsapparates nachgewiesene Kohlendioxyd folgenden Umständen seine Entstehung verdanken:

I. Es stammte aus Dïenolozoniden auf Grund des im theoretischen Teil angegebenen Schemas. (Vergl. S. 18).

II. Seine Bildung beruht auf Oxydationsprozessen beim Zerfall der Ozonide.

Im Nachstehenden soll zunächst der zweite Punkt erörtert werden.

Die Diacylmethane enthalten neben eventuell vorhandenem Dïenol in der Hauptsache Keton und Monoënol. Ersteres verursacht keine Komplikationen, da es ja von Ozon nicht angegriffen wird und sich auch nicht in Enol umlagert. Beides ist im Vorangegangenen schon öfter bestätigt worden. Ebenso zeigt es der folgende Versuch.

2 g reines Keton des Dibenzoylacetylmethans (Smp. 108°) wurden in 15 ccm Tetrachlorkohlenstoff suspendiert, worin sie schwer löslich sind, und $1^1/_4$ Stunde bei —20° mit Ozon behandelt. Das Nähere wird später geschildert. Es war keine Kohlensäure entstanden. Alles wurde unverändert wieder zurückgewonnen. Gleichzeitig tut der Versuch dar, daß der Benzolkern vollständig intakt bleibt und daß sich das Ozon bei den Di- bezw. Triacylmethanen lediglich an die aliphatische Enoldoppelbindung anlagert. Auch eine gesättigte Tetrachlorkohlenstofflösung reiner Benzoesäure wurde längere Zeit mit Ozon behandelt und dann mit Wasser geschüttelt. Dieses gab dann keine Aldehydreaktionen.

Das Monoënol dagegen addiert Ozon und liefert nach der Spaltung 1 Mol Säure und 1 Mol Aldehyd. Hier können leichter

Komplikationen eintreten. Zunächst wurde streng darauf gesehen, daß während der Ozonbeladung kein Kohlendioxyd gebildet wurde, da man über sein Entstehen im Zweifel sein kann. Um dies kontrollieren zu können, ließ man schon während der Ozonisierung das den Apparat verlassende Gas die Kalilauge passieren. Die Kohlensäure konnte zwar aus dem Diozonid des Dïenols stammen, indem dies von selbst oder durch freies Ozon einen Zerfall erleidet. Ebenso vermöchte aber auch das Monoënolozonid, das ja an sich beim Zerfall kein Kohlendioxyd bildet,[1]) solches dadurch zu liefern, daß der daraus entstandene Aldehyd durch Ozon zu Kohlensäure oxydiert würde. Doch dies ist wenig wahrscheinlich. Wäre wirklich Spaltung von Monoënolozonid schon während der Ozonbehandlung eingetreten, so hätte der wasserfreie Aldehyd die Kali-Lösung gelb färben müssen, was nicht festgestellt werden konnte. Außerdem ist das Ozon bei der tiefen Temperatur ein so mildes Oxydationsmittel, daß selbst die empfindlichen 1, 2, 3 Triketone von ihm nicht angegriffen werden. Diese entstehen ja infolge der langsameren Ozonaufnahme der Triacylmethane und des dadurch hervorgerufenen Überschusses an Ozon schon während der Beladung durch geringe Überozonisation, was an der orangeroten Farbe der betreffenden Lösungen zu sehen ist. Trotzdem bildet sich dabei kein Kohlendioxyd.

Eine Oxydationswirkung während der Ozonbehandlung erscheint deshalb fast ausgeschlossen. Trotzdem wurde ein Überschuß an Ozon, wenn irgend möglich, vermieden. Daher wurden die Stoffe, deren Untersuchung im folgenden beschrieben wird, stets nur unvollständig ozonisiert, soweit sie nicht nur wenige Prozente Enol enthielten. Infolgedessen war bei Körpern, die fast ganz aus Monoënol bestanden, am Ende des Versuchs noch unverändertes Enol vorhanden. Dadurch war zwar ein Auftreten von Kohlendioxyd während der Ozonbeladung verhindert, dafür war aber mit einem neuen Übelstand zu rechnen. Solange noch nicht alles Monoënol in Ozonid übergegangen war, würde natürlich vorhandenes Dïenol wenig Gelegenheit

[1]) Vergl. das Schema im theoret. Teil, S. 21.

haben, Ozon zu addieren, zumal es ja zweier Moleküle bedarf, um gesättigt zu sein. Dennoch konnten bei der Zersetzung der Ozonide merkliche Mengen Kohlensäure beobachtet werden.

Die dabei gebildete Kohlensäure kann außer aus Dïenol entstanden sein

I. durch Aldehyde, bezw. Ketone, die mit dem Gasstrom fortgerissen worden sind,
II. durch allerhand Oxydationsprozesse.

So könnten empfindliche Aldehyde durch unzerstörtes Ozonid oder durch das als Zerfallsprodukt auftretende Wasserstoffperoxyd oxydiert werden.

Daß die Flüchtigkeit der entstehenden Aldehyde bezw. Ketone aus dem System Tetrachlorkohlenstoff-Wasser gar nicht groß ist, beweist folgender Versuch.

2 g Acetylaceton wurden in Tetrachlorkohlenstoff drei Stunden lang bei —20° mit Ozon beladen und dann nach der Verdrängung des überschüssigen Ozons mit Wasser überschichtet. Darauf wurde $2^1/_2$ Stunden lang Sauerstoff durchgeleitet und das Gefäß durch Einstellen in heißes Wasser erwärmt, eine Vorlage dagegen mit Eis gekühlt. Nach Unterbrechung des Versuchs zeigte die in letzterer kondensierte Flüssigkeit, meist Tetrachlorkohlenstoff neben wenig Wasser, keine Färbung mit fuchsinschwefeliger Säure, während im Ozonisiergefäß intensive Rötung erfolgte.

Um aber ganz sicher zu gehen und um vor allem die Aldehyde vor Oxydation zu schützen, wurde nicht mit Wasser, sondern mit Bisulfitlösung zersetzt. Dadurch machte sich freilich die Vorschaltung zweier Waschflaschen mit angesäuerter Permanganatlösung nötig, damit keine schwefelige Säure in die Kalilauge gelangte. Die Aldehyde wurden nun sofort bei ihrem Entstehen infolge des Durchrührens des zum Übertreiben der Kohlensäure benutzten Wasserstoffstromes vom Bisulfit, das auf dem Tetrachlorkohlenstoff schwimmt, aufgenommen, zumal die Zersetzung der Ozonide meistens allmählich, ohne sichtbare Anzeichen erfolgte. Ihre nichtflüchtigen, wasserlöslichen Bisulfitverbindungen sind sehr beständig gegen Oxyda-

tionsmittel. Außerdem dürfte das Wasserstoffperoxyd durch Bisulfit vernichtet werden. Auf diese Weise sind wohl Nebenprozesse der oben angedeuteten Art sehr unwahrscheinlich gemacht worden.

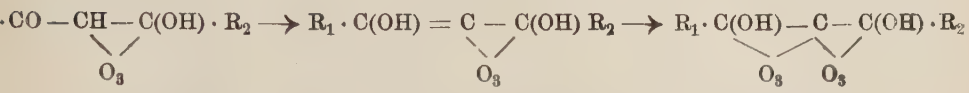
Übrigens spricht auch noch folgende Tatsache entschieden dagegen.

Bei den Oxalylacylmethanen, besonders beim Oxalaceton, ist die Zersetzung der Ozonide eine sehr lebhafte, da selbige ja, wie schon mehrfach erwähnt wurde, sich nicht in Lösung befinden, sondern als Schicht obenauf schwimmen. Der erste darauffallende Tropfen wässerigen Bisulfits ruft beim Oxalaceton ein starkes Zischen mit bedeutender Gasentwicklung hervor, die eine Weile anhält. Fänden überhaupt Nebenprozesse statt, so müßten sie hier sehr gesteigert und die Kohlensäuremengen abnorm große sein. Dies ist aber nicht der Fall. Die gefundenen Werte stimmen gut zu den bei anderen Diacylmethanen beobachteten, wo sich die Zersetzung ohne äußere Merkmale abspielte.

Die beiden oben angeführten Punkte, denen zufolge die Kohlensäure nicht aus Dïenol zu stammen brauchte, sind demnach als unbegründet anzusehen. Daß sie vielmehr davon herrühren muß, zeigen die Versuche, die mit Körpern, und zwar Benzalaceton, Benzalacetophenon und Mesityloxyd, angestellt worden sind, welche den Monoënolen der Diacylmethane analog gebaut sind und keine gehäuften Doppelbindungen enthalten. Sie liefern nach der Ozonbehandlung ähnliche Spaltprodukte wie jene, aber kein Kohlendioxyd. Dieser Umstand wäre unerklärlich, wenn die Kohlenssäure bei den Diacylmethanen nicht aus Diënol stammen würde, denn es wäre der Grund nicht einzusehen, weshalb bei jenen strukturell so wenig verschiedenen Stoffen die besagten Nebenreaktionen ausbleiben sollten, wenn sie bei den Diacylmethanen vor sich gehen würden.

Ebenso geben Triacylmethane kein Kohlendioxyd. Sie können, da sie nur noch ein enolisierbares Wasserstoffatom besitzen, kein Dïenol bilden. Auch diese Tachsache trägt dazu bei, die Annahme zu rechtfertigen, daß die bei den Diacylmethanen entwickelte Kohlensäure von Dïenol verursacht wird.

Nun könnte nur noch der Einwand erhoben werden, daß das Vorhandensein von Diozonid noch nicht Dïenol bedingen muß, sondern daß das Diozonid erst während der Ozonbehandlung durch nachträgliche Enolisation aus Monoënolozonid hervorgegangen sei, wie es das nachstehende Schema veranschaulicht.



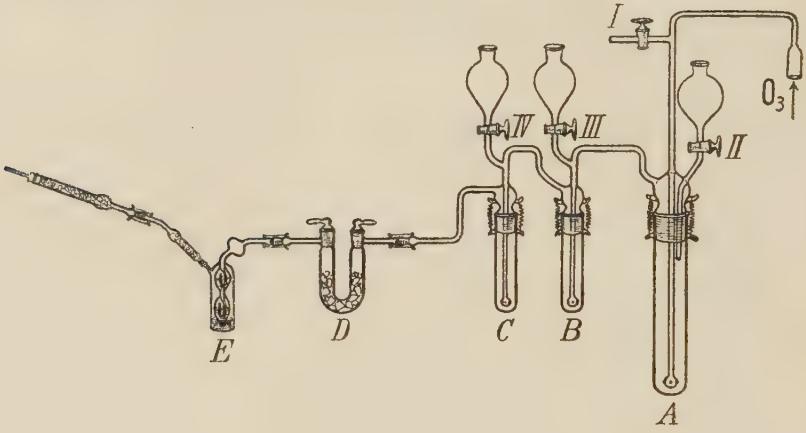
Dagegen spricht, wie schon oft betont wurde, die niedrige Temperatur von —20°. Um das Resultat aber absolut sicher zu stellen, wurden einige Versuche mit mehreren weitgehend enolisierten Diacylmethanen bei —70° vorgenommen. Der Temperaturkoëffizient für die Umlagerungsgeschwindigkeit von Keton in Enol und damit wohl auch für die Enolisation von Monoënolozonid ist ein sehr hoher und wächst von 10 zu 10° abwärts in der zweiten Potenz, sodaß jene bei —70° praktisch gleich Null ist. Das Ozon wird auch bei dieser tiefen Temperatur glatt und vollständig angelagert. Daß sich dies auch an kumulierten Doppelbindungen vollzieht, wurde am Dimethylallen geprüft und bestätigt, obwohl dessen kumulierte Doppelbindungen nicht wie bei den Dienolen durch zwei Hydroxyle aktiviert sind, welche Addition erleichtern.

Der Effekt war qualitativ der gleiche. Es trat zwar eine Verringerung der Kohlendioxydmengen ein. Aber daraus, daß sie nicht verschwinden, darf man mit Bestimmtheit schließen, daß doch Dïenol ursprünglich verhanden gewesen ist.

Sämtliche Versuche wurden in dem unten abgebildeten Apparat ausgeführt.

Der Apparat bestand vollständig aus Glas. Die Schliffe der Gefäße A, B und C waren mit besonderer Sorgfalt angefertigt worden, da sie ohne Dichtung schließen mußten. Das Gefäß D war mit Bimssteinstücken und konzentrierter Schwefelsäure gefüllt, die für jeden Versuch erneuert wurde und das Trocknen des Gasstromes besorgte, bevor er in den Absorptionsapparat E eintrat, in welchem sich 30—40%-ige Kalilauge befand. Sein kleines Ansatzrohr enthielt ganz feinkörniges Chlor-

calcium. In der letzten Röhre wechselten sich Natronkalk und Chlorcalcium ab. Der ganze Apparat wurde vor Gebrauch sorgfältig gereinigt und getrocknet.



Beschreibung eines Versuchs.

Zu Beginn eines jeden Versuchs wurde durch den Apparat, der mit der glockenartigen Erweiterung des doppelt rechtwinklig gebogenen Rohres in den letzten Quecksilberverschluß der zweiten Berthelot'schen Röhre geaucht worden war, bei geschlossenen Hähnen unter Fortlassung der Gefäße D und E ca. eine halbe Stunde trockner Sauerstoff geleitet, wie er zur Ozonbereitung verwendet wurde. Nachdem dann Hahn I geöffnet und der Erregerstrom angestellt worden war, hatte man inzwischen die Substanz in einer Menge von 1—2 g in das Gefäß A gebracht und bei Zimmertemperatur in 15 ccm Tetrachlorkohlenstoff gelöst. Bei Diacylmethanen nahm man ganz einheitlich $^1/_{100}$ g Mol, um einigermaßen vergleichbare Werte zu erhalten. Für die Versuche bei —70° wurde der Tetrachlorkohlenstoff durch dasselbe Volumen eines Gemisches gleicher Teile Tetrachlorkohlenstoffs und Chloräthyls ersetzt. Hierauf wurden die Gefäße A, D und E, von denen das letzte nach viertelstündigem Durchsaugen trockner, kohlensäurefreier

Luft gewogen worden war, angeschaltet. Das Gefäß A umgab man mit einer Mischung aus Eis und Kochsalz bezugsweise fester Kohlensäure und Alkohol und erneuerte beide bei Bedarf rechtzeitig, ohne daß die Temperatur stieg. Nach Schließung von Hahn I und der dadurch veranlaßten Einstellung des erforderlichen Druckes im Apparat begann das Beladen mit Ozon, das durch die Löcher der Kugeln am Ende der Einleitungsröhre in kleinen Blasen in die Lösung eintrat. Nachdem dies die gewünschte Zeit gedauert hatte, erfolgte die Unterbrechung der Ozonerzeugung, und nun ließ man noch mindestens eine halbe Stunde lang nicht-ozonisierten Sauerstoff hindurchströmen, um eventuell vorhandenes, überschüssiges Ozon zu entfernen und etwa gebildete Kohlensäure in den Absorptionsapparat zu befördern. Darauf wurde dieser abgenommen, die entstandene Öffnung verschlossen und 15—20 Minuten lang trockne, kohlensäurefreie Luft hindurchgesogen, um den Tetrachlorkohlenstoffdampf und den Sauerstoff durch solche zu ersetzen. Wie man sich sehr oft überzeugt hatte, besaß der Apparat nach dieser Zeit ein konstantes Gewicht. Nach Vornahme der Wägung, seiner erneuten Anschaltung und der Entfernung der Kältemischung preßte man in die Gefäße B und C durch die Hähne III und IV frisch bereitete, mit Schwefelsäure versetzte Kaliumpermanganatlösung mittels komprimierten Wasserstoffs. In den Fülltrichter über Hahn II war inzwischen eine aus festem Natriumbisulfit durch Verrühren mit destilliertem Wasser jederzeit frisch bereitete, gesättigte Lösung, die daher kohlensäurefrei war, filtriert worden. Von ihr wurden tropfenweise ca. 20 ccm in das Gefäß A gedrückt. Sie sammelten sich auf dem Tetrachlorkohlenstoff. Nun begann man durch Hahn I mit dem Einleiten eines kohlensäurefreien Wasserstoffstromes, der das Umrühren besorgte und das gebildete Kohlendioxyd in den Kaliapparat beförderte. Das Permanganat hielt mitgerissene, schwefelige Säure quantitativ zurück. Nach dieser Zeit nahm das Gewicht des Kaliapparates nichts mehr zu, wovon man sich mehrfach vergewisserte. Hiernach erfolgte die Beendigung des Versuchs, die Abnahme des Kaliapparates und seine zweite

Wägung, nachdem abermals mindestens eine Viertelstunde lang trockne, kohlensäurefreie Luft hindurchgesaugt worden war.

Die Ausführung der Versuche war in jedem Falle die gleiche unter Innehaltung eines konstanten Ozonstromes mit einer Stundengeschwindigkeit von 1,3 Litern.

Die Ergebnisse sind in nachstehende Tabellen eingetragen.

Spalte I gibt die Dauer der Ozonbehandlung in Stunden, Spalte II die Zunahmen während derselben und Spalte III die Zunahmen nach einstündiger Zersetzung mit Bisulfit an; und zwar in Milligramm.

Vorversuche bei —20 °.

Substanz	I	II	III	Bemerkungen
blind	1	0	1	Ozon in Tetrachlorkohlenstoff blau gelöst
„	1	0,4	0	
„	1	0	0,6	
„	1	0,3	0	
Benzalaceton (1,46 g) . . .	3/4	0,3	0,5	
„ „ . . .	1	0	0,5	
„ „ . . .	1	0,5	1,6	
„ „ . . .	1 1/2	0,5	1,5	
Benzalacetophenon (2,08 g)	1	0,2	1,8	
„ „	1 1/2	0,5	1	
„ „	1 1/2	0,5	0,6	
Mesityloxyd (1 g)	1	0,5	1,5	
„ „	1	0,5	1,7	
„ „	1 1/2	0,5	2,5	
α-Dibenzoylacetylmethan (2 g)	1/2	1	0,2	
„ „	1	1	2,3	freies Ozon
Benzoylacetessigester (2 g) .	1/2	0,5	1,2	
„ „ .	1	0,5	2	
„ „ .	1 1/2	2	1,6	

Hauptversuche bei —20°.

Substanz	I	II	III	Bemerkungen
Malonester (1,60 g)	1	0	0,1	
„ „	1/2	0,1	0,4	
Acetessigester (1,30 g) . . .	1/4	0,3	0,4	überschüssiges
„ „ . . .	1/2	0,5	1,3	Ozon sehr bald
„ „ . . .	1	1,5	2,3	nach Beginn.
Benzoylessigester (1,92 g) .	1	0	0,5	
„ „ .	1 1/2	0,6	1,6	
Oxalessigester (1,88 g) . .	1	0	2,5	
„ „ . .	1	0,5	2,7	
„ „ . .	1 1/2	0	4,6	
Acetylaceton (1,00 g) . . .	1/2	0	2	
„ „ . . .	3/4	0,5	4	
„ „ . . .	3/4	0,5	4,2	
„ „ . . .	1	0,5	6,3	
„ „ . . .	1	0,4	5,6	
„ „ . . .	1 1/2	0	9	Mittel 8,5
„ „ . . .	1 1/2	0,5	8	
Benzoylaceton (1,62 g) . .	1	0,3	10	
„ „ . .	1	0,7	12	
„ „ . .	1 1/2	0,5	15	
„ „ . .	1 1/2	0,5	14	Mittel 14,5
„ „ . .	1 1/2	0,5	13,5	
Oxalaceton (1,58 g)	1	0	14	
„ „	1	0	13,5	
„ „	1 1/2	1	20	Mittel 21
„ „	1 1/2	1	22	
Oxalacetophenon (2,20 g) .	1	3	13	
„ „ .	1	3	15,5	
„ „ .	1 1/2	6	17,5	
„ „ .	1 1/2	3	19	Von Anfang an
Dibenzoylmethan (2,24 g) .	1	0	3,5	freies Ozon.
„ „ .	1	0	4,5	
„ „ .	1 1/2	0,4	5	
„ „ .	1 1/2	0	5,5	

Versuche bei —70°.

Substanz	I	II	III	Bemerkungen
Acetylaceton (1,00 g) . . .	1½	1	4	Mittel 3,75
„ „ . . .	1½	1	3,5	
Benzoylaceton (1,62 g) . . .	1½	0	3	
„ „ . . .	1½	0	5,5	Mittel 6
„ „ . . .	1½	1,5	6,5	
Oxalaceton (1,58 g)	1½	0	9	Mittel 9,5
„ „	1½	0	10	
Oxalacetophenon (2,20 g) .	1½	0	13,5	Mittel 14
„ „ .	1½	1	14,5	

Aus den Tabellen läßt sich zunächst entnehmen, daß β-Ketonsäureester fast keine Zunahme verursachen, trotzdem bei Malonester, Acetessigester und Benzoylessigester zweifellos eine völlige Absättigung alles vorhandenen Enols erfolgt ist. Dies beweist, daß sie zur Dïenolbildung unfähig sind, gleichzeitig aber auch, daß bei ihnen das Carbäthoxyl nicht enolisiert. Anderenfalls hätte Kohlendioxyd entstehen müssen, da der als Spaltstück zu erwartende Halbester der Kohlensäure in Berührung mit Wasser sofort verseift wird. Der Oxalessigester liefert allerdings Werte, die entschieden die Versuchsfehlergrenze überschreiten. Man geht wohl nicht fehl, wenn man den Grund hierzu eher in einer geringen Enolisation des Carbäthoxyls sucht, als auf Vorhandensein von Dïenol schließt. Bei den 1,3 Diketonen fällt die erste Möglichkeit weg. Die bei ihnen beobachteten Zunahmen sind ohne Zweifel von Dïenolen veranlaßt worden. Man kann aus ihrer Höhe eine gewisse Beziehung zu den substituierenden Azylen ableiten, die zu folgender, ansteigenden Reihe führt.

$COO\,C_2H_5$	$CO \cdot CH_3$	$CO \cdot C_6H_5$	$CO \cdot COO\,C_2H_5$
2,3	8,5	14,5	21

Die darunter stehenden Zahlen bedeuten die Zunahme bei 1½-stündiger Ozonbehandlung, wenn jedes Radikal mit Acetyl kombiniert ist.

Vergleicht man diese Reihe mit der von K. H. Meyer für die Enolisationstendenzen aufgestellten, so läßt sich erkennen, daß es die gleiche ist. Dies ist ganz einleuchtend. Eine Steigerung der Enolisationstendenz im allgemeinen wird selbstverständlich auch eine größere Leichtigkeit zur Dïenolbildung bedingen. Beides geht Hand in Hand.

Wenn man bedenkt, wie schwer Oxalacetophenon und besonders Dibenzoylmethan Ozon anlagern, so kann man sich der Erkenntnis nicht verschließen, daß die aus ihnen entwickelten Kohlensäuremengen reichlich hoch sind, daß also in ihnen weitgehend dïenolisierte Körper vorliegen müssen. (Vergl. theoret. Teil.)

Zusammenfassung.

Die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit sind folgende:

1. Die Harries'sche Ozonadditionsmethode eignet sich zur Konstitutionsbestimmung bei Enolen, denn
   a) fast alle Enole addieren leicht Ozon,
   b) die isomeren Ketone reagieren nicht damit,
   c) katalytische Störungen und Verschiebungen im Sinne Keton ⇾ Enol ⇾ Dïenol konnten nicht beobachtet werden.
2. Mit ihrer Hilfe vermochte man an einer Reihe unsymmetrisch gebauter Di- und Triacylmethane festzustellen, daß Enolisationstendenz und wirkliche Enolisation parallel gehen.
3. Es enolisiert aber nicht lediglich das negativste Acyl, sondern je nach seiner Stärke findet auch eine Erregung des schwächeren statt.
4. Dïenole konnten nachgewiesen werden.
5. Für das Oxalacetophenon und das Dibenzoylmethan dürfte die Struktur reiner Dïenole die wahrscheinlichste sein.

6. Die Isomerie der desmotropen Formylphenylessigester ist eine räumliche.
7. Die flüssigen Enolformen des Diacetbernsteinsäureesters sind allelotrope Gemische von Keton und Halbenol.
8. Der sogenannte α_3 -Diacetbernsteinsäureester ist ein Keton.
9. Die Substanz (Smp. 45°) aus dem trocknen Dinatrium-Diacetbernsteinsäureester ist kein Doppelenol, sondern steht dem Halbenol nahe.

Lebenslauf.

Ich, Paul Ernst Herold, wurde geboren am 6. Oktober 1891 zu Chemnitz als Sohn des Tischlermeisters Linus Theodor Herold und bin evangelisch-lutherischen Glaubensbekenntnisses. Vom 6. bis 10. Lebensjahre besuchte ich die Volksschule und vom 10.—16. Jahre die Realschule meiner Vaterstadt. Nach Erlangung des Reifezeugnisses trat ich Ostern 1908 in die dortige Oberrealschule über, die ich Ostern 1911 mit dem Maturitätszeugnis verließ. Seitdem studiere ich an der Universität Leipzig Chemie.